

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2002年5月16日 (16.05.2002)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 02/39433 A1

(51)国際特許分類<sup>7</sup>: G11B 5/65, 5/738, 5/667,  
5/02, 5/851, H01F 10/14, 10/16, 10/26

(74)代理人: 川北喜十郎(KAWAKITA, Kijuro); 〒160-0022  
東京都新宿区新宿五丁目1番15号 新宿MMビル Tokyo  
(JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP01/09811

(22)国際出願日: 2001年11月9日 (09.11.2001)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:  
特願2000-341392 2000年11月9日 (09.11.2000) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立マクセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP]; 〒567-8567 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 Osaka (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 稲葉信幸 (INABA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒349-0127 埼玉県蓮田市見沼町3-14 Saitama (JP). 神田哲典 (KOUUDA, Tetsunori) [JP/JP]. 藤田塙地 (FUJITA, Enji) [JP/JP]; 〒302-0102 茨城県北相馬郡守谷町松前台四丁目2番1号 Ibaraki (JP). 山中英明 (YAMANAKA, Hideaki) [JP/JP]; 〒302-0034 茨城県取手市戸頭一丁目2-2-304 Ibaraki (JP). 松沼悟 (MATSUNUMA, Satoshi) [JP/JP]; 〒248-0033 神奈川県鎌倉市腰越1716-79 Kanagawa (JP).

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84)指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

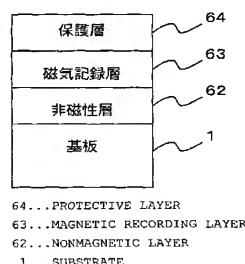
- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54)Title: MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND MAGNETIC RECORDING APPARATUS

(54)発明の名称: 磁気記録媒体及び磁気記録装置

WO 02/39433 A1



64...PROTECTIVE LAYER  
63...MAGNETIC RECORDING LAYER  
62...NONMAGNETIC LAYER  
1...SUBSTRATE

(57)Abstract: A magnetic recording medium having a magnetic recording layer (63) made of an ordered alloy containing boron (B) and formed on a substrate (1) containing an amorphous component. A part of the boron in the ordered alloy is segregated at the grain boundaries, and consequently the magnetic interaction between magnetic particles can be reduced. Therefore small magnetic domains can be formed in the magnetic recording layer (63) and the noise can be reduced. The substrate heating temperature when forming the magnetic recording layer (63) can be low since the ordering temperature of the ordered alloy containing B is lower than those of ordered alloys not containing B, and therefore a glass substrate suitable for mass production can be used. The heat stability of the magnetic recording layer (63) is excellent since an ordered alloy of high magnetic anisotropy is used. Thus, a high-density recording magnetic recording medium having an excellent heat stability and exhibiting low noise is realized.

[続葉有]



---

(57) 要約:

磁気記録媒体は、非晶質成分を含む基板1上に、Bを含む規則合金を用いて形成された磁気記録層63を備える。規則合金中のBの一部は粒界部に偏析し、磁性粒子同士で働く磁気的相互作用を低減することができる。これにより磁気記録層63に微小磁区を形成することが可能になるとともにノイズも低減することができる。Bを含む規則合金は、Bを含まない規則合金よりも規則化温度が低いため、磁気記録層63の成膜時の基板加熱温度を低く抑えることができるので量産に適したガラス製基板を用いることができる。また、磁気記録層63は磁気異方性の高い規則合金を用いているために熱安定性にも優れる。本発明によれば熱安定性に優れ、低ノイズの高密度記録用磁気記録媒体を提供することができる。

## 明細書

### 磁気記録媒体及び磁気記録装置

#### 技術分野

本発明は、高密度記録に好適な磁気記録媒体及びその製造方法並びに磁気記録装置に関し、更に詳細には、磁気記録層に規則合金を用いた磁気記録媒体及びその製造方法並びに磁気記録装置に関する。

#### 背景技術

磁気記録の分野においては、面内磁気記録方式と垂直磁気記録方式の2つの記録方式がある。現在、前者の記録方式が一般的に用いられている。面内記録方式は、磁気記録ヘッドを用いて、磁気記録媒体面に平行に、且つ、磁極のN極とN極、S極とS極を互いに突き合わせる方向に磁化して記録ビットを形成して、磁気記録を行なう方法である。面内磁気記録方式において記録密度を向上するためには、記録されたビットに作用する反磁場の影響を低減して、記録媒体である磁性膜の膜厚を小さくし、膜面内の保磁力を増大する必要がある。

一方、垂直磁気記録方式は、磁気ヘッドを用いて、垂直磁気異方性を有する磁気記録媒体に膜面に対して垂直に、且つ、隣り合うビットの磁化方向が反平行となるように記録ビットを形成して磁気記録を行なう方法である。例えば、磁気記録層に対して基板と反対側の面全体がS極、基板側の面全体がN極となるようの一様に磁化させたDC消去状態の磁気記録層に、この磁化方向とは逆に基板と反対側がN極、基板側がS極となるように記録ビットを形成する方法である。この場合、隣り合うビットの磁極がS極とN極であり、隣り合うビットの磁化の向きが反平行であるため、隣接するビットの磁気モーメント同士が引き合い、記録磁化が安定に存在することになる。垂直磁気記録方式には、磁気ヘッドと媒体の構造の違いにより、薄膜ヘッドと単層垂直媒体とを組み合わせて記録する方式と、单磁極ヘッドと2層垂直媒体を組み合わせて記録する方式の2つの方式に大別さ

れる。

後者の方において、単磁極ヘッドからの磁束を環流させるための軟磁性体からなる磁束リターン層を磁気記録層の下側に設ける方法が知られている。これにより、単磁極ヘッドの主磁極から生じる磁束を磁気記録層に効率的に導くことが可能となり、微細なビットを書き込むことが可能となる。このため、薄膜ヘッドと単層垂直媒体とを組み合わせて記録する方式に比べて、単磁極ヘッドと2層垂直媒体とを組み合わせて記録する方式のほうが高密度記録に適している。

面内磁気記録方式及び垂直磁気記録方式のいずれの記録方式においても、磁気記録媒体の高密度化を実現するためには、磁気記録媒体の磁気記録層を構成する磁性体の保磁力を増大させることが重要である。磁性体の保磁力を決める要因の一つに結晶磁気異方性エネルギーがある。これは、磁性結晶粒中の磁気モーメントがある特定の結晶方向に向きやすさを示すエネルギーであり、この値が大きいほど、その方向に向きやすいことを示している。例えば、C○結晶粒の場合、六方稠密結晶格子のc軸方向が磁気モーメントの向きやすい方向であり（磁化容易軸）、この結晶磁気異方性エネルギー $K_u$ は約 $4.6 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ である。結晶粒の体積がVであるとき、結晶粒中の磁気モーメントが磁化容易軸方向に向けておくエネルギーは $K_u V$ で与えられる。一方、磁気モーメントは、熱振動のために揺らいでいる。このときのエネルギーは、ボルツマン定数 $k_B$ と絶対温度Tとの積 $k_B T$ で与えられる。ここで $k_B T$ と $K_u V$ を比較すると、 $k_B T \ll K_u V$ の場合は磁気異方性エネルギーが十分大きいため、磁気モーメントはほぼ結晶粒のc軸方向に向くことになる。 $k_B T \gg K_u V$ の場合は、磁気異方性エネルギーに比べ熱振動のエネルギーの方が大きいため、磁気モーメントは熱振動し続けることになる（超常磁性状態）。現在、学会における記録ビットの熱安定性の議論では、 $(K_u V) / (k_B T)$ の値が50～100であれば、媒体の熱安定性が確保できると考えられている。

面内磁気記録方式で高密度記録を実現するために、結晶粒径、および、膜厚を

現状の半分にした場合を考える。Coと同程度の磁気異方性エネルギーを持つ磁性体を磁気記録層に用い、且つ、室温（300K）に放置した場合を仮定すると、 $K_u V / k_B T \sim 10$ となり、磁化は不安定となる。このため、磁気異方性エネルギーがCoに比べ5～10倍の大きさを持つ磁性体を磁気記録層として用いる必要がある。

高磁気異方性を有する磁性材料として、例えば O.A.Ivanov et.al., Phys.Met. Metall., vol.35(1973)pp.81 で報告されているように、Fe-Pt規則合金 ( $K_u = 7.0 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ ) やCo-Pt規則合金 ( $K_u = 7.0 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ ) 等のL1<sub>0</sub>型規則合金が知られている。K.R.Coffey らは、このL1<sub>0</sub>型規則合金を用いた薄膜をシリコン基板上に作製したものを面内磁気記録媒体として用いて評価を行っている (IEEE Trans.Magn.vol.31(1995)pp.2737.)。この報告では、成膜後、600°C程度の高温で熱処理をすることにより、高磁気異方性を発現する規則合金相を形成し、高保磁力を得ている。しかしながら、600°C程度の高温での熱処理が必要であり、磁気ディスクで使用されているガラス基板の対応可能な温度領域を越えているため、実際に磁気ディスクとして量産して工業化することは困難であった。また、一般に、高温での熱処理は結晶粒の肥大化をもたらすため、高密度記録用媒体に要求される結晶粒の微細化の観点からも問題があった。

ところで、薄膜を形成する手法として、電子サイクロトロン共鳴法 (Electron Cyclotron Resonance) により形成したプラズマを用いて薄膜を作製するECRスパッタ法が知られている (特開平5-334670号)。例えば、Co-Cr合金薄膜をECRスパッタ法で作製すると、従来のスパッタ法や真空蒸着法を用いた場合に比べ、低い基板温度でCo-Cr膜がCo元素の多い領域とCr元素の多い領域に分離される組成偏析構造の形成が進み、高い保磁力を有する媒体の作製が可能であることが示されている。また、MgOなどの酸化物をECRスパッタ法を用いて作製すると、従来の成膜方法に比べて、低い基板温度で形成しても、薄い膜厚で結晶性の良好な高配向膜が得られることが報告されている (電

子情報通信学会 信学技報MR2000-101(2001年1月)7頁)。

磁気記録において、高密度記録を実現するためには媒体ノイズを低減することも重要である。媒体ノイズの主な原因是、ビット境界部である遷移領域部分に生じたジグザグ磁壁に由来する。ジグザグ磁壁は、磁性粒子間の磁気的相互作用が大きいほど、大きく揺らぐことになる。したがって、媒体ノイズを低減するためには、結晶粒間に作用する磁気的相互作用を切り、磁性結晶粒を磁気的に孤立する必要がある。

従来、磁気記録媒体の記録層に用いられていたCo-Cr系合金では、Crが結晶粒界に偏析して非磁性層を形成していたため、これにより結晶粒間に作用する磁気的相互作用を切断していた(例えば、N.Inaba et.al.,J.Magn.Magn.Mater.vol.168(1997)222.)。ところが、L<sub>1</sub>型規則合金を磁気記録層に用いた場合、組成偏析相が生じないため、L<sub>1</sub>型規則合金のみで磁気記録層を構成すると磁性粒子間の磁気的相互作用を切断することができず、媒体ノイズが増加するという問題があった。

この問題を解決するために、例えば、A.Kikitsu et.al.,J.Appl.Phys.,vol.87(2000)pp.6944では、磁気記録層をCoPt-SiO<sub>2</sub>グラニュラー膜で構成して、L<sub>1</sub>型規則合金結晶粒を酸化物で分離することにより磁気的相互作用を低減できることを報告している。しかしながら、かかる方法に基づいて磁性粒子を十分分離するためには、酸化物の体積分率が40%程度以上必要となり、磁性粒子の分離する酸化物層の厚さが約5nmとなる。この酸化物による磁性粒子分離層の厚さは、高密度記録の点から相反する結果となっており、より薄い層を形成しなければならなかった。

また、ノイズを低減するためには、磁気記録媒体を構成する磁性結晶粒の粒径を小さくし、遷移領域での磁壁の揺らぎを小さくすればよいことが知られている。例えば、面記録密度が50Gb/cm<sup>2</sup>以上の記録密度になると、記録ビットの

ビット長が40nm以下となることが推定される。現在、一般的に使用されている面内磁気記録媒体の磁気記録層の結晶粒径が約15nm程度であることから、現状の結晶粒径で40nmのビット長を構成するためには、ビット方向に2～3個の結晶粒が並ぶことになり、遷移領域でのジグザグ磁壁は大きくなる。このため、結晶粒径を小さくし、1ビットを構成するビット長方向の結晶粒の数を増やす必要がある。高密度記録を実現するためには、磁気記録層である磁性膜の膜厚を薄膜化し、各磁性結晶粒の粒径を微細化し、且つ、この状態で高保磁力を維持しなければならないという問題がある。

特に、面内磁気記録方式では、上記のように反磁場の影響が大きいことから、高密度記録になるほど、すなわち、ビット長が短くなるほど、磁気記録層の膜厚を薄くし、反磁場の影響を低減する必要がある。このため、面内磁気記録用媒体では、磁気記録層の結晶粒径を微細化した場合、結晶粒の膜厚を粒径と同程度以下まで薄くして、形状磁気異方性による、膜面に対して垂直方向に磁化が向く影響を低減する必要がある。一方、垂直磁気記録用媒体では、磁気記録層表面に磁極が生じ、この磁極のために記録ビット内部には反磁場が生じている。この反磁場は、常に記録磁化を反転させよう作用するため、磁気異方性が小さいと部分的に磁化反転を起こし、逆磁区を形成することとなる。この逆磁区は、媒体ノイズの原因となるため、逆磁区が生じにくい高磁気異方性を有する磁性体を磁気記録層として用いる必要がある。

更に、2層垂直磁気記録媒体の場合は、上述した磁気記録層に起因したノイズのほかに磁束リターン用の裏打ち層に起因したノイズがある。磁束リターン用の裏打ち層に起因したノイズとしてスパイクノイズがある。これは、裏打ち層中に生じた磁壁が突発的に動くために生じる磁束の変化を磁気ヘッドが検出することによって起こるノイズである。裏打ち層に用いられる軟磁性材料には、結晶性から以下の3種類のグループに大別される。第1のグループがパーマロイ（Fe-Ni）やFe-Al-Siなどの結晶性軟磁性体、第2のグループがFe-Ta-CやFe-Ta-Nなどの微結晶析出型軟磁性体、第3のグループがFe-N

b-Zr や Fe-Ta-Zr などの非晶質軟磁性材料である。

磁気記録層に CoCr 系合金を用いた 2 層垂直磁気記録媒体であって、裏打ち層にパーマロイなどの結晶性軟磁性体を用いた媒体ではスパイクノイズが大きいのに対して、裏打ち層に Fe-Ta-C などの微結晶析出型軟磁性体や Fe-Nb-Zr などの非晶質軟磁性体を用いた媒体ではスパイクノイズが起こりにくく、媒体ノイズレベルが低いことが報告されている（通産省 新エネルギー・産業技術総合開発機構 超先端電子技術開発機構 第 10 回技術報告会資料（2001 年 4 月 25 日））。

また、高密度記録を実現するために、上述の規則合金を磁気記録層に用いて 2 層垂直磁気記録媒体を構成することが考えられる。この場合、CoCr 系の 2 層垂直磁気記録媒体で用いた裏打ち層をそのまま適用してもノイズを十分に低減することができないという問題がある。

本発明は、従来技術の欠点を解消するためになされたものであり、本発明の第 1 の目的は、規則合金からなる磁気記録層の結晶配向性を高めつつスパイクノイズを低減することができる磁気記録媒体及びそれを備える磁気記録装置を提供することにある。

本発明の第 2 の目的は、規則合金からなる磁気記録層の結晶配向性を高めて微細な記録ビットを確実に形成することができる磁気記録媒体及びそれを備える磁気記録装置を提供することにある。

本発明の第 3 の目的は、磁気記録層を構成する磁性粒子の結晶粒径を微細化し、且つ、粒径分布を均一化することができ、熱搖らぎに強く記録減磁の小さい磁気記録媒体を提供することにある。

本発明の第 4 の目的は、磁性粒子間の磁気的相互作用が低減され、ノイズの小

さい磁気記録媒体を提供することにある。

本発明の第5の目的は、ガラス基板のような工業的に使用可能な基板上に高磁気異方性を有するL1<sub>o</sub>規則合金を磁気記録層として形成した磁気記録媒体を製造する方法を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明の第1の態様に従えば、磁気記録媒体であって、  
非晶質成分を含む基板と；  
Bを含む規則合金から構成されている磁気記録層と；を備える磁気記録媒体が  
提供される。

本発明の第1の態様の磁気記録媒体は、非晶質成分を含む基板、例えば、ガラス基板上にB（ホウ素）を含む規則合金から構成されている磁気記録層を備える。規則合金は、その磁性粒子が規則化する温度が高いため、磁気記録媒体の記録層として用いる場合は、通常、高温加熱に耐え得るような基板、例えばシリコン基板を用い、かかる基板上に規則合金材料を形成し、加熱処理等することによって規則合金化させる必要があった。しかしながら、シリコン基板等の高融点材料から形成された基板は、コスト高となるために情報記録媒体の量産には不向きである。本発明者らは、規則合金にBを含ませることにより、従来よりも低い温度で規則合金からなる磁気記録層を成膜することに成功した。このため、本発明により、量産化に適したガラス基板上に、規則合金から構成された磁気記録層を備える磁気記録媒体が得られる。

また、本発明の磁気記録媒体において、磁気記録層の規則合金としては、例えば、遷移金属元素と貴金属元素とからなる合金を用いることができる。この場合、遷移金属元素と貴金属元素からなる合金の主相に、Bが5 at%～30 at%、より好ましくは5 at%～20 at%の範囲で含まれていることが望ましい。更に、磁気

記録層にはS i 及びA 1の少なくとも一方を含ませても良い。このように、Bを規則合金に上記範囲内で含有させることにより、Bが偏析して結晶粒界を構成し、結晶粒同士の磁気的相互作用を切斷させることが可能となる。このため、磁性結晶粒は磁気的に孤立するため、磁気記録層に形成されるジグザグ磁壁の揺らぎが低減し、媒体ノイズを低減することが可能となる。特に、磁気記録層を構成する規則合金中のBは、磁気記録層を形成するときの基板の温度を低減できるという効果もある。

本発明において、非晶質成分を含む基板とは、非晶質成分を少なくとも磁気記録層などを形成する表面部分に有する基板を意味し、全体が非晶質成分を含む材料から形成されている基板のみならず、基体部分が結晶材料から形成され且つその表面部分が非晶質成分を含む材料から形成されているような基板をも含む概念である。かかる基板としては、例えば、ガラス製の基板、セラミック製の基板、カーボン製の基板、基体部が金属、ガラスまたはセラミックなどから形成され且つその表面に例えばN i Pなどの非晶質層を形成した基板などを用いることができる。これらの基板のうち量産可能なガラス基板が最適である。

磁気記録層を構成する磁性結晶粒内部のBの濃度をC 3とし、結晶粒界部でのBの濃度をC 4としたときに、 $C 3 < C 4$ の関係を満たすことが好ましく、このおうにBを磁気記録層内で分布させることにより、非磁性元素であるBが磁性結晶粒内から結晶粒界部に排斥されて結晶粒界部における非磁性元素の濃度が増大することになる。その結果、結晶粒界部の強磁性元素が減少し、磁性結晶粒の間で働く磁気的相互作用が低減されるためノイズを低減することができる。更に、磁気記録層を構成する磁性結晶粒内部の酸素の含有量(C 5)と結晶粒界部での酸素の含有量(C 6)が $(C 5 / 10) < C 6$ の関係を満足すると、結晶粒界部に酸化物相が形成されるため、結晶粒間の磁気的相互作用が低減されてノイズが低減されるという効果が得られる。特に、 $C 3 < C 4$ の場合は、非磁性のBが結晶粒界に偏析することによる効果に加え、結晶粒界部でBを含む酸化相が形成されることにより、Bの偏析効果によるノイズ低減効果に加え、更なるノイズ低減

が可能となる。一方、結晶粒内における酸素が、上記関係式以上に増大すると結晶粒内においても酸化作用が進行して磁気特性の劣化の原因となる恐れがある。

本発明の磁気記録媒体の磁気記録層は、更に、Crを含有することが好ましい。Bを含む規則合金に更にCrを含有させることにより、粒界にCrが偏析して非磁性偏析相が形成される。かかる非磁性偏析相は、結晶粒子同士の間で働く磁気的相互作用をより一層効果的に低減するので、磁性粒子の磁気的な孤立が促進され、ノイズを更に低減することが可能となる。本発明においては、磁気記録層中に含まれるBの濃度とCrの濃度との合計の濃度が30at%以下であることが好ましい。合計の濃度がこの範囲を超えると、非磁性偏析相の厚さが増大して磁性結晶粒子間の磁気的分離は促進される反面、高密度記録の観点から好ましくない。磁気記録層中のCrの濃度は5at%～25at%の範囲が好ましい。磁気記録層中のCrの濃度が5at%よりも低いと、Cr元素を粒界に十分に偏析させることができないおそれがあり、非磁性偏析相による磁性結晶粒子間の磁気的相互作用の十分な低減効果が得られないおそれがある。一方、Cr濃度が25at%を超えると、Cr元素は結晶粒界に偏析するのみならず、磁性結晶粒子内にも多く含まれてしまい、磁性結晶粒内のCr元素により磁性結晶粒の磁気特性が劣化するおそれがある。本発明においては、磁性結晶粒内部におけるCr濃度を、結晶粒界部におけるCr濃度よりも高くすることが好ましい。磁性結晶粒内部と結晶粒界部のCr元素の濃度について上記関係を満足させることにより、第3元素に加えて更にCr元素も結晶粒界部に偏析し、非磁性偏析相を形成することとなる。

本発明において、規則合金とは、規則合金だけから構成された合金のみならず、規則合金の結晶構造の占める比率が全体の約80%以上である合金をも含む概念である。規則合金としては例えばL1<sub>0</sub>型結晶構造や面心立方格子構造を示す規則合金を用いることが好ましい。L1<sub>0</sub>型結晶構造を有する規則合金としては、例えば、FePt、CoPt、FePd等を用いることができ、面心立方格子構造を示す規則合金としては、例えば、第3元素としてBを適量添加したFePt合金を用いることができる。FeやPt等に比べ原子半径が小さく、結晶格子の

隙間の空間に侵入するような元素を第3元素として適量添加した場合、母相となる規則合金はL<sub>1</sub>型結晶構造（面心正方格子）からほぼ面心立方格子構造に結晶構造が変化する。

本発明の第1の態様の磁気記録媒体は、更に、磁気記録層と基板との間に少なくとも1層の非磁性下地層を備え得る。この場合、磁気記録層と接する非磁性下地層が、体心立方格子（bcc）、体心正方格子（bct）、面心立方格子（fcc）、面心正方格子（fcf）、あるいは、NaCl型結晶構造のいずれかの結晶構造を有することが好ましい。非磁性下地層がbcc、fcc、あるいはNaCl型の結晶構造を有するときは{100}結晶面が基板表面と平行であることが好ましく、また、非磁性下地層がbct、あるいはfcf結晶構造を有するときは(100)結晶面あるいは(001)結晶面が基板と平行であることが好ましい。かかる非磁性下地層上に磁気記録層の磁性粒子がエピタキシャル成長しているときに磁気記録層の結晶配向性を高めることができる。

本発明において、bcc結晶構造を有する非磁性下地層としてはCr、V、Mo、W、Nb、Ta若しくはHfの単体、または、これらの元素の少なくとも一種に、Cr、V、Mo、W、Nb、Ti、Ta、Ru、Zr及びHfからなる群から選択される少なくとも1種の元素を加えた合金を用いることができる。また、bct結晶構造を有する非磁性下地層としてはNi-Al二元合金、あるいは、Ni-Al二元合金にV、Mo、W、Nb、Ti、Ta、Ru、ZrおよびHfからなる群から選択される少なくとも1種の元素を加えた合金を用いることができる。また、fcc結晶構造を有する非磁性下地層としてはPt、Pd、Rh、Au、Ag及びCuからなる群から選択される少なくとも1種を含む材料を用いることができる。また、NaCl結晶構造を有する非磁性下地層としてはMgO、LiF及びNiOからなる群から選択される少なくとも1種を含む材料を用いることができる。

本発明の第1の態様の磁気記録媒体は、磁気記録層を構成する磁性結晶粒内部

の遷移金属元素の濃度を C 1 とし、結晶粒界部での遷移金属元素の濃度を C 2 とするとき、C 1 > C 2 の関係を満たすことが好ましい。これにより、結晶粒内の強磁性元素が相対的に増大し、個々の結晶粒の磁気特性が向上するとともに、結晶粒界部においては強磁性元素が減少するため、結晶粒の間で働く磁気的相互作用が減少し、ノイズを低減することができる。

本発明の第 1 の態様の磁気記録媒体において、磁気記録層を構成する磁性粒子の平均結晶粒径 d 1 が 4 nm～10 nm の範囲内にあることが好ましい。また、例えば、磁気記録層の A C 消去時（磁気記録層を交流消磁して初期化したとき）の最小磁化反転単位の粒径を d 2 としたとき  $(2 \times d 1) > d 2$  を満たすことが好ましい。これにより、磁気記録層に磁気ヘッドで磁界を印加したときに、隣接する複数の結晶粒が同時に磁化反転を起こすこと、すなわち、磁気記録層の広い領域が一度に磁化反転を起こすことが無くなり、個々の結晶粒ごとに磁化反転が起こるため、磁化遷移領域のジグザグ磁壁が小さくなり、ノイズを低減することができる。

本発明の第 1 の態様の磁気記録媒体は、更に、軟磁性材料から形成された裏打ち層を備え得る。裏打ち層は、例えば、後述する第 2 の態様の磁気記録媒体のように、結晶形態の互いに異なる少なくとも 2 種類の軟磁性層、例えば、微結晶析出型軟磁性層と結晶性軟磁性層とを用いて構成することができる。これにより、磁気記録媒体のノイズを十分低減することができる。

本発明の第 2 の態様に従えば、磁気記録媒体であって、  
基板と；  
規則合金から構成された磁気記録層と；  
裏打ち層と；を備え、  
該裏打ち層は、結晶形態の互いに異なる少なくとも 2 種類の軟磁性層を含む磁気記録媒体が提供される。

本発明の第2の態様の磁気記録媒体では、裏打ち層として結晶形態の互いに異なる少なくとも2種類の軟磁性層を用いて構成することにより、磁気記録層として規則合金を用いた磁気記録媒体のノイズを十分低減することができた。以下にその理由について説明する。

規則合金は一般に規則化温度が高いために、C o C r系合金に比べて基板温度を高くして作製しなければならない。したがって、裏打ち層として従来の非晶質軟磁性体を用いると、磁気記録層を形成する過程で非晶質軟磁性層が結晶化してしまい、特性が劣化してノイズが発生する可能性が高くなる。一方、非晶質軟磁性層の代わりに微結晶析出型軟磁性体を裏打ち層に用いた場合、この材料の特性を出すためには熱処理する必要があることから、高温度プロセスで規則合金からなる磁気記録層を形成しても、裏打ち層の性能は低下しない。しかしながら、微結晶析出型の構造を有する裏打ち層は、その最表面の結晶配向がランダム配向しているため、裏打ち層上に形成する磁気記録層の結晶配向性を制御することが困難となりノイズが発生していた。結晶系軟磁性膜は、結晶配向性が良いことから、その上に形成される磁気記録層の結晶配向性を制御し易いという利点があるが、スパイクノイズが発生するという問題があった。また、結晶系軟磁性体を裏打ち層として用いた場合に、規則合金からなる磁気記録層を形成する過程での高温度プロセスにより、結晶性軟磁性体の結晶粒が肥大化しながら成長するため、軟磁性体中の磁壁が動きやすくなつてスパイクノイズが増大する原因となっていた。

そこで、本発明の第2の態様の磁気記録媒体においては、裏打ち層として、結晶形態の互いに異なる少なくとも2種類の軟磁性層、例えば、微結晶析出型軟磁性層と結晶性軟磁性層の少なくとも2種類の層を用いて構成する。そして、裏打ち層内において磁気記録層に近い側に結晶性軟磁性層が位置するように構成する。このように磁気記録層に近い側に結晶性軟磁性層を所定の厚さで形成することによって磁気記録層の結晶配向性を制御しつつ、微結晶析出型軟磁性層によりスパイクノイズの発生を防止することができる。微結晶析出型軟磁性層の膜厚を $t_1$ とし、結晶性軟磁性層の膜厚を $t_2$ としたとき $t_1 > t_2$ の関係を満たすことが

好ましい。

また、本発明の第2の態様の磁気記録媒体においては、裏打ち層と磁気記録層との間には、磁気記録層の結晶配向性をより高精度に制御するために非磁性層を備えることが好ましい。この場合は、裏打ち層を構成する結晶性軟磁性層から非磁性層がエピタキシャル成長し、更に非磁性層から磁気記録層がエピタキシャル成長していることが好ましい。このように結晶性軟磁性層から非磁性層及び磁気記録層をエピタキシャル成長させることにより、磁気記録層に所望の粒子径及び結晶配向性の磁性粒子を成長させることができることが可能となる。したがって、磁気記録層の結晶粒子径を微細化することが可能となるとともに粒子径の分散を低減することが可能になり、磁気記録媒体の熱揺らぎやノイズを減少させることができることが可能となる。更に、磁気記録層における磁化反転領域がジグザグになることが防止されるので、ノイズを著しく低減することができる。

裏打ち層と磁気記録層との間に形成する非磁性層は、体心立方格子（b c c）、体心正方格子（b c t）、面心立方格子（f c c）、面心正方格子（f c t）、あるいは、NaCl型結晶構造のいずれかの結晶構造を有することが好ましく、（001）結晶面が基板とほぼ平行であることが一層好ましい。これにより、非磁性層上に形成される磁気記録層の結晶配向性を高めることができる。

b c c 結晶構造を有する非磁性層としては、例えば、Cr、V、Mo、W、Nb、Ta若しくはHfの単体、または、これらの元素のうちの少なくとも一種に、Cr、V、Mo、W、Nb、Ti、Ta、Ru、ZrおよびHfからなる群から選択される少なくとも1種の元素を加えた合金を用いることができる。また、b c t 結晶構造を有する非磁性層としては、例えば、Ni-Al二元合金、あるいは、Ni-Al二元合金にV、Mo、W、Nb、Ti、Ta、Ru、ZrおよびHfからなる群から選択される少なくとも1種類の元素を加えた合金を用いることができる。また、f c c 結晶構造を有する非磁性層としては、例えば、Pt、Pd、Rh、Au、Cu若しくはAgの単体、または、それらの少なくとも一種

を主相とする合金を用いることができる。また、 $\text{NaCl}$ 結晶構造を有する非磁性層としては、例えば、 $\text{MgO}$ 、 $\text{LiF}$ 及び $\text{NiO}$ の少なくとも1種類を含む無機物質を用いることができる。

本発明において、規則合金としては例えば $\text{L1}_0$ 型結晶構造や面心立方格子構造を示す規則合金を用いることが好ましい。 $\text{L1}_0$ 型結晶構造を有する規則合金としては、例えば、 $\text{FePt}$ 、 $\text{CoPt}$ 、 $\text{FePd}$ 等を用いることができ、面心立方格子構造を示す規則合金としては、例えば、第3元素として $\text{B}$ を適量添加した $\text{FePt}$ 合金を用いることができる。 $\text{Fe}$ や $\text{Pt}$ 等に比べ原子半径が小さく、結晶格子の隙間の空間に侵入するような元素を第3元素として適量添加した場合、母相となる規則合金は $\text{L1}_0$ 型結晶構造（面心正方格子）からほぼ面心立方格子構造に結晶構造が変化する。

本発明において、用語「軟磁性体」は、記録層の保磁力の1/10以下の保磁力を有する磁性体を含む概念である。

本発明の磁気記録媒体において、微結晶析出型軟磁性体は、例えば、 $\text{Fe-X-C}$ 合金あるいは $\text{Fe-X-N}$ 合金（ $X = \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}$ ）から構成し得る。微結晶析出型軟磁性体が $\text{Fe-X-C}$ 合金である場合には、 $\text{Fe}$ を主体とした相と $X-C$ を主体とした相が析出した構造にし得る。更に、 $\text{Fe}$ を主体とした相の結晶粒径分布の平均結晶粒径が7nm～20nmの範囲内にあることが好ましく、また、 $X-C$ を主体とする相の結晶粒分布の平均結晶粒径が3nm～7nmの範囲内にあることが好ましい。これにより特性が向上する。結晶性軟磁性体は、体心立方格子、あるいは、面心立方格子の結晶構造を有することが好ましく {100} 結晶面が基板に対してほぼ平行であることが好ましい。これにより磁気記録層の結晶配向性を高めることができる。

本発明の第2の態様の磁気記録媒体において、磁気記録層を構成する磁性粒子の磁化容易軸方向は基板表面に対してほぼ垂直に配向制御することが好ましい。

L<sub>1</sub>型規則合金を磁気記録層として用いた場合、磁気記録層の結晶粒は、その主成分がCあるいはF eの遷移金属元素とP tあるいはP dの貴金属元素から構成される。この場合、遷移金属元素と貴金属元素の原子比率が、

$0.45 \leq (\text{遷移金属元素}) / (\text{遷移金属元素} + \text{貴金属元素}) \leq 0.55$

であることが好ましい。かかる範囲内にすることにより、遷移金属元素と貴金属元素からなる合金の結晶構造が所望の規則構造を形成することが可能となる。かかる範囲以外の場合、所望の規則構造を形成することが困難となるため、所望の磁気特性が得られなくなる恐れがある。

本発明の第2の態様の磁気記録媒体において、磁気記録層を形成する規則合金は第3元素としてB、S i、A lの少なくとも一種類を含むことが好ましく、特にBを含むことが好ましい。規則合金中にBを含有させると、Bは結晶粒内部に部分的に混入するとともに偏析して結晶粒界を構成するため磁性粒間の磁気的な相互作用を切斷することが可能となる。これによりノイズをより一層低減することが可能となる。規則合金からなる磁気記録層を形成するには、成膜後に600°C程度の高温に加熱する必要があるが、規則合金にBを添加することにより、かかる加熱処理の際の加熱処理温度を低減する効果もある。規則合金からなる磁気記録層は、電子サイクロトロン共鳴（E C R）スパッタ法を用いて形成することが好ましく、規則合金中にBを含有させた場合は成膜時の基板の加熱温度を低減することができる。

また、本発明の第2の態様の磁気記録媒体の磁気記録層を形成する規則合金は、更に、上述の第3元素に加えて第4元素としてC rを含むことが好ましい。第4元素としてC rを含ませることにより、結晶粒界部にC rが偏析して非磁性偏析相を形成する。これにより、結晶粒子間で働く磁気的相互作用が更に低減されるので、ノイズをより一層低減することができる。

また、本発明の磁気記録媒体においては、磁気記録層を構成する磁性結晶粒内部の遷移金属元素の濃度をC<sub>1</sub>とし、結晶粒界部での遷移金属元素の濃度をC<sub>2</sub>

とするとき  $C_1 > C_2$  の関係を満足することが好ましく、磁性結晶粒内部の第3元素の濃度を  $C_3$  とし、結晶粒界部での第3元素の濃度を  $C_4$  とするとき  $C_3 < C_4$  の関係を満足することが好ましい。磁性結晶粒内部と結晶粒界部の第3元素の濃度を上記関係を満足させることにより、非磁性元素である第3元素が結晶粒内から結晶粒界部に排斥されて結晶粒界部における非磁性元素の濃度が増大することになる。更に、第4元素として  $C_r$  を含む場合、磁性結晶粒内部における  $C_r$  濃度を、結晶粒界部における  $C_r$  濃度よりも高くすることが好ましい。磁性結晶粒内部と結晶粒界部の  $C_r$  元素の濃度について上記関係を満足させることにより、第3元素に加えて更に  $C_r$  元素も結晶粒界部に偏析し、非磁性偏析相を形成することとなる。その結果、結晶粒界部の強磁性元素が減少し、結晶粒子間の磁気的相互作用が低減されるためノイズを低減することができる。また、磁気記録層は電子サイクロトロン共鳴（ECR）スパッタ法を用いて形成することが好ましく、これにより更に特性が向上する。

本発明の第3の態様に従えば、非晶質成分を含む基板と、Bを含む規則合金から構成された磁気記録層とを備える磁気記録媒体の製造方法であって、

非晶質成分を含む基板を用意し、

前記基板を加熱した後、スパッタリング用ガスをプラズマ化することにより生じた電荷を有する粒子を、Bを含むターゲットに衝突させてターゲット粒子を飛翔させ、該ターゲット粒子を前記基板上に堆積させることにより前記磁気記録層を形成することを含む製造方法が提供される。

本発明の製造方法では、Bを含むターゲットを用いて、例えばECRスパッタ法により磁気記録層を形成する。Bを含むターゲットとしては、例えば、磁気記録層を構成する規則合金から形成されたターゲットのスパッタ面にBのペレットが貼り付けられたターゲットを用いることができる。或いは、Bのみから形成されたターゲットと、磁気記録層を構成する規則合金を用いて形成されたターゲットとから構成されたターゲットを用いることができる。規則合金としては例えばL<sub>1</sub>型規則合金を用いることができる。こうして形成される磁気記録層は、規

則合金中にBを含む。また、規則合金中にBを含むと規則化温度が低減するため、従来よりも低い基板温度で磁気記録層を形成することができる。これにより、磁気記録媒体の基板として非晶質成分を含む基板、例えば、ガラス基板を用いることが可能となり、磁気記録層としてBを含む規則合金を用いた磁気記録媒体を大量に且つ安価に製造することができる。

/

本発明の製造方法において、スパッタリング用ガスのプラズマ化の方法として電子サイクロトロン共鳴（E C R）を用いることが好ましい。これにより、規則合金を得るための磁気記録層成膜時の基板の加熱温度を、例えば、400°C～550°Cの範囲内に低減することができる。

本発明の製造方法においては、磁気記録層を形成した後、磁気記録層を加熱処理することができる。Bを含む規則合金を規則化するためには550°C以下の温度で加熱処理すればよく、この合金を確実に規則化するために450°C以上の温度で加熱処理することが好ましい。

本発明の第4の態様に従えば、本発明の第1の態様または第2の態様に従う磁気記録媒体と；

情報を記録又は再生するための磁気ヘッドと；  
前記磁気記録媒体を前記磁気ヘッドに対して駆動するための駆動装置と；を備える磁気記録装置が提供される。

かかる磁気記録装置は、本発明の第1または第2の態様の磁気記録媒体を用いているので、熱搖らぎや熱減磁に強く、熱安定性に優れ、磁気記録媒体の磁気記録層に高密度に記録された情報を低ノイズで再生することができる。

本発明の第5の態様に従えば、規則合金を含む磁性材料の製造方法であって、規則合金を構成する成分にBを含有させた後、またはBを含有させながら、気相法、溶融法及び焼結法からなる群から選ばれる方法により規則合金を形成するこ

とを含む磁性材料の製造方法が提供される。かかる製造方法によれば、規則合金を構成する成分が規則化する温度を低下させることができる。気相法を用いる場合は、例えば、規則合金を構成する成分とBとを互いに気化させて、基体上で規則合金を構成する成分にBを含ませればよく、具体的には、CVD法、真空蒸着法、MBE法、スパッタ法、イオンビーム法などを用い得る。また、溶融法を用いる場合は、規則合金を構成する成分とBとを混合して溶融するか、規則合金を構成する成分とBと互いに溶融させてから混合し、所望の形状になるように冷却して固化させればよい。また、焼結法を用いる場合は、例えば、規則合金を構成する成分からなる粉末と、Bからなる粉末とを所定の量で混合し、所望の形状に圧縮成型した後に所定温度で焼結すればよい。規則合金を構成する成分に含有させるBの含有量は、製造される磁性材料の種類や用途等に応じて適宜選択可能であり、例えば、磁性材料を磁気記録媒体の記録層として用いる場合には記録層中のBの含有量が5at%～20at%になるように選択し得る。

本発明の製造方法を用いて製造される磁性材料としては、例えば、磁性流体、永久磁石、超小型モータやマイクロマシーンに用いられる薄膜磁石などが最適である。

磁性材料として例えば磁性流体を製造する場合には、例えば、規則合金を用いて形成されたターゲットにBからなるペレットを付着させたターゲットを用いるか、或いは、Bからなるターゲットと規則合金からなるターゲットとを用いてDCスパッタや、RFスパッタ、ECRスパッタなどのスパッタ法により、界面活性剤や潤滑剤、油などの流体中にBを含む規則合金の微粒子を被着させればよい。規則合金にBを含ませることにより規則合金の規則化温度が低下しているため、スパッタリングの際に、被着体である流体を低下した規則化温度に加熱するだけでBを含む規則合金の微粒子を流体に被着させることができる。これにより流体内にBを含む規則合金からなる磁性微粒子を存在させることができる。またスパッタ法以外に、例えば、真空蒸着法なども用いることができる。

### 図面の簡単な説明

図1は、実施例1で作製した本発明に従う磁気記録媒体の概略断面図である。

図2は、比較例1で作製した従来の磁気記録媒体の概略断面図である

図3は、比較例2で作製した従来の磁気記録媒体の概略断面図である。

図4は、実施例1で用いた磁気記録装置の概略構成図である。

図5は、図4の磁気記録装置のA-A'方向における断面図である。

図6は、実施例2で作製した本発明に従う磁気記録媒体の概略断面図である。

図7は、実施例2で作製した磁気記録媒体の保磁力と、磁気記録層成膜時の基板温度との関係を示すグラフである。

図8は、比較例3で作製した従来の磁気記録媒体の概略断面図である。

図9は、実施例2で作製した磁気記録媒体の磁化の温度変化を示すグラフである。

図10は、実施例3で作製した磁気記録媒体の概略断面図である。

図11は、磁気記録層を540°Cで加熱処理して作製した磁気記録媒体の磁化曲線である。

図12は、磁気記録層の熱処理温度と保磁力の関係を示すグラフである。

図13は、実施例3で作製した試料C-3～C-6のX線回折スペクトラムである。

### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施例について図面を参照しながら詳細に説明する。以下の説明で用いた図面において同一符号を付加したものは、同じ機能を有する部分を示すこととする。

#### 実施例1

図1に、本発明に従う磁気記録媒体の概略断面図を示す。磁気記録媒体は、基板1上に、基板密着層3、裏打ち層5、非磁性配向制御層7、磁気記録層9及び

保護層 10 を備える。裏打ち層 5 は、微結晶析出型軟磁性層 5 1 と結晶性軟磁性層 5 3 とから構成され、結晶性軟磁性層 5 3 が磁気記録層 9 側に形成されている。本実施例では、微結晶析出型軟磁性層 5 1 として Fe-Ta-C を、結晶性軟磁性層 5 3 としてパーマロイを用いた。しかし、これに限らず、微結晶析出型軟磁性層 5 1 として Fe-Ta-C の代わりに Fe-Ta-N などの微結晶析出型軟磁性材料を、また、結晶性軟磁性層 5 3 としてパーマロイの代わりに Fe-Al-Si などの結晶性軟磁性材料を用いても良い。

また、本実施例では、CoPt 規則合金を磁気記録層に用いたが、これに限らず、Co の代わりに Fe を用いてもよく、また、Pt の代わりに Pd を用いてもよい。

また、本実施例において、金属膜あるいは導電性膜の成膜方法について特記して理由を説明しない限り、実施例に記載した方法が代表的な成膜方法であって、金属膜あるいは導電性膜を成膜する場合には DC マグネットロンスパッタ法、RF マグネットロンスパッタ法、RF コンベンショナルスパッタ法、ECR スパッタ法で良く、また、非金属膜あるいは非導線性膜を形成する場合は、RF マグネットロンスパッタ法、RF コンベンショナルスパッタ法、ECR スパッタ法を用いて良い。また、成膜した膜の特性を損なわない限り、スパッタ法以外に、例えば真空蒸着法やイオンビームスパッタ法を用いてもよい。

図 1 に示した積層構造を有する磁気記録媒体の製造方法を以下に説明する。

まず、洗浄した直径 2.5 インチ（約 6.35 cm）の磁気ディスク用のガラス基板をスパッタリング成膜装置に設置した。導入室で予め  $1 \times 10^{-7}$  Torr 未満の真空中度まで排気した後、基板を 200°C に加熱して基板表面の吸着ガスを除去した。そして基板密着層 3 として Hf を 15 nm 形成した。Hf の成膜には、DC マグネットロンスパッタ法を用い、Ar ガス圧 3 mTorr、成膜レート 5 nm/秒となるように印加電力を設定した。基板 1 上に直接裏打ち層 5 を形成

することも可能であるが、この場合、裏打ち層の初期成長状態が基板の表面状態に依存して変化する可能性が大きくなる。このため、基板表面の影響が裏打ち層に及ぶことを防ぎ、且つ、常に同一の表面状態の上に裏打ち層を形成することが可能となるように基板密着層3を設けている。

また、この実施例では基板密着層3としてHfを用いたが、これに限らず、成膜した膜の結晶粒が微細となるように融点が高い元素であれば良く、W, Ta, Ti, Zr, Mo等の純金属、あるいは、それらを主相とした合金でも良い。また、本実施例では膜厚を15nmとしているが、3nm～50nmの範囲であれば良い。3nmよりも薄くになると、基板密着層が一様に形成されなくなつて膜厚の薄い部分が生じてしまう恐れがあるため、基板の影響を断ち切れない部分が生じてしまう恐れがある。一方、50nm以上に膜厚を厚くすると、結晶粒が大きく成長するために、膜表面の凹凸が大きくなり、その上部に形成する裏打ち層の特性を劣化する恐れがある。

つぎに、基板密着層3であるHf上に微結晶析出型軟磁性層51と結晶性軟磁性層53からなる裏打ち層5を形成した。まず、微結晶析出型軟磁性層51としてFe-9at%Ta-12at%C（膜厚：200nm）をRFマグネットロンスパッタ法を用いて成膜した。成膜条件は、Arガス圧が3mTorr、また、成膜レートが1.5nm/秒となるように投入電力を制御した。続いて、Fe-Ta-C膜上に結晶性軟磁性層53として直接パーマロイ（Ni-20at%Fe、膜厚：50nm）をECRスパッタ法を使用して形成した。成膜条件は、ガス圧を0.2mTorr、プラズマを励起するためのマイクロ波は700W、ターゲットに印加する電力は、成膜レートが0.2nm/秒となるように投入電力を制御した。裏打ち層5全体の膜厚は、磁気記録層の膜厚の3倍以上で且つ500nm以下の範囲が適当である。裏打ち層の膜厚が磁気記録層の膜厚の3倍よりも薄いと、ヘッドからの印加磁界が裏打ち層から漏洩してしまい、ヘッドの書き込み能力が低下する。一方、500nmよりも厚い場合、裏打ち層の表面の凹凸が大きくなり、裏打ち層上に形成される磁気記録層の平坦性に影響を及ぼし、ヘッドを

媒体上で浮上させたときにヘッドと媒体表面との距離を一定に保ち難くなり、記録再生特性が劣化する恐れがある。

本実施例では、微結晶析出型軟磁性層51上に直接、結晶性軟磁性層53を形成したが、それらの間に非磁性層を介在させても良い。この場合、非磁性層の膜厚を、裏打ち層5と磁気記録層9との間に形成された非磁性配向制御層7の膜厚に比べて薄くすることが望ましく、これにより、裏打ち層5に到達した磁気ヘッドからの磁束がこの非磁性層から漏洩することが防止され、裏打ち層5の特性を劣化させることが防止される。したがって、微結晶析出型軟磁性層51上に直接結晶性軟磁性層53を形成した場合、または、微結晶析出型軟磁性層51上に非磁性層を介して結晶性軟磁性層53を形成した場合のどちらの場合も同様の効果が得られる。

つぎに、裏打ち層5上に非磁性配向制御層7としてMgO(5nm)を成膜した。MgO膜の形成には、RFコンベンショナルスパッタ法を使用し、成膜時のArガス圧を3mTorrとし、成膜レートが0.1nm/秒となるように印加電力を調整した。ここでは、MgO膜を非磁性配向制御層7として用いたが、bcc結晶構造を有するCr、V、Mo、W、Nb、Ta若しくはHfの単体、または、これらの元素のうちの少なくとも一種に、Cr、V、Mo、W、Nb、Ti、Ta、Ru、ZrおよびHfの群から選択される少なくとも1種の元素をえた合金を用いることもできる。あるいは、bcc結晶構造を有する材料、例えばNi-Al二元合金、あるいは、Ni-Al二元合金にV、Mo、W、Nb、Ti、Ta、Ru、ZrおよびHfの群から選択される少なくとも1種類以上の元素をえた合金を用いることもできる。あるいは、Pt、Pd、Rh、Au、Cu及びAgのうちの少なくとも1種類を含むfcc結晶構造を有する非磁性金属を用いることもできる。あるいは、LiF、NiOの少なくとも1種類を含みNaCl結晶構造を有する無機物でも良い。

非磁性配向制御層7の成膜後、基板を400°Cに加熱して磁気記録層9(膜

厚：15 nm）を形成した。磁気記録層9は、ECRスパッタ法を使用して形成した。成膜には、ArガスにO<sub>2</sub>ガスを1%添加した混合ガスを使用し、磁性膜を反応性スパッタ法で形成した。成膜条件は、ガス圧を0.2 mTorr、プラズマを励起するためのマイクロ波は700W、ターゲットに印加する電力はRF 1 kWとした。このときの成膜レートは、0.2 nm/秒であった。また、ターゲットは、Co-53 at% Ptをベースに10 at% Bを添加したターゲットを使用した。成膜後の薄膜状態での磁気記録層の組成は、予め、単層膜を作製してICPS法（Inductively Coupled Plasma Spectroscopy）を用いることにより決定したところ、膜平均組成はCo-47 at% Pt-9 at% Bであった。

磁気記録層9を形成した後、基板温度が100°C程度まで低下した時点で保護層10としてカーボン膜（膜厚：5 nm）を形成した。カーボン膜形成は、DCマグнетロンスパッタ法を使用した。成膜条件は、Arガス圧2 mTorr、ターゲットへの印加電力は0.3 kWとした。カーボン膜を形成する際に基板温度を低下させたのは、基板温度が高温の状態のままカーボン膜を成膜すると、カーボン膜が下部の磁気記録層内に拡散して磁気記録層の特性が変化する可能性があるので、これを防止するためである。記録再生特性を評価する試料は、予め、テープバニッシュを行ったのち、潤滑剤を塗布した。作製した各媒体試料は、後述する記録再生特性評価を行った後、小片に切り出し、膜構造や磁気特性の評価を行った。

### 比較例1

図2に比較例1の磁気記録媒体の概略断面図を示す。比較例1の磁気記録媒体は、実施例1の磁気記録媒体の裏打ち層5を従来の微結晶析出型軟磁性体単層で構成した以外は、実施例1と同様にして作製した。比較例1の磁気記録媒体の製造方法を以下に説明する。

まず、洗浄した直径2.5インチの磁気ディスク用ガラス基板をスパッタリング成膜装置に設置した。次いで、導入室で予め $1 \times 10^{-7}$  Torr未満の真空

度まで排気した後、基板を 200°C に加熱して基板表面の吸着ガスを除去し、基板密着層 3 として Hf を 15 nm 形成した。Hf の成膜には、DC マグネットロンスパッタ法を用い、Ar ガス圧 3 mTorr、成膜レート 5 nm/秒となるように印加電力を設定した。

基板密着層 3 である Hf 上に、裏打ち層 5 として、微結晶析出型軟磁性層 51 である Fe-9 at% Ta-12 at% C (膜厚: 250 nm) を RF マグネットロンスパッタ法を用いて成膜した。成膜条件は、Ar ガス圧が 3 mTorr、また、成膜レートが 1.5 nm/秒となるように投入電力を制御した。

次いで、非磁性配向制御層 7 として MgO (5 nm) を成膜した。MgO 膜の形成には、RF コンベンショナルスパッタ法を使用し、成膜時の Ar ガス圧を 3 mTorr とし、成膜レートが 0.1 nm/秒となるように印加電力を調整した。

非磁性配向制御層 7 の成膜後、基板を 400°C に加熱し、磁気記録層 9 (膜厚: 15 nm) を形成した。磁気記録層 9 は、ECR スパッタ法を使用して形成した。成膜には、Ar ガスに 1% O<sub>2</sub> ガスを添加した混合ガスを使用し、磁性膜を反応性スパッタ法で形成した。成膜条件は、ガス圧を 0.2 mTorr、プラズマを励起するためのマイクロ波は 700 W、ターゲットに印加する電力は RF 1 kW とした。このときの成膜レートは、0.2 nm/秒であった。また、ターゲットは、Co-53 at% Pt をベースに 10 at% B を添加したターゲットを使用した。

磁気記録層 9 を形成した後、基板温度が 100°C 程度まで低下した時点で保護層 10 としてカーボン (C) 膜 (膜厚: 5 nm) を形成した。カーボン膜の形成には DC マグネットロンスパッタ法を使用した。成膜条件は、Ar ガス圧 2 mTorr、ターゲットへの印加電力は 0.3 kW とした。記録再生特性を評価する試料は、予め、テープバニッシュを行ったのち、潤滑剤を塗布した。作製した各媒体試料は、後述する記録再生特性評価を行った後、小片に切り出し、膜構造や磁

気特性の評価を行った。

## 比較例 2

図3に、比較例2で作製した磁気記録媒体の概略断面図を示す。比較例2の磁気記録媒体は、実施例1の磁気記録媒体の裏打ち層5を従来の結晶性軟磁性体単層で構成した以外は、実施例1の磁気記録媒体と同様の方法により作製した。以下に、図3に示した比較例2の磁気記録媒体の作製方法を説明する。

まず、洗浄した直径2.5インチの磁気ディスク用ガラス基板をスパッタリング成膜装置に設置した。導入室で予め $1 \times 10^{-7}$  Torr未満の真空度まで排気した後、基板を200°Cに加熱して基板表面の吸着ガスを除去して、基板密着層3としてMgOを25nm形成した。MgOの成膜には、RFコンベンショナルスパッタ法を用い、Arガス圧3mTorr、成膜レート0.1nm/秒となるように印加電力を設定した。

基板密着層3であるMgO上に、裏打ち層5として、結晶性軟磁性層53であるパーマロイNi-20at%Fe（膜厚：250nm）をRFマグнетロンスパッタ法を用いて成膜した。成膜条件は、Arガス圧が3mTorr、また、成膜レートが1.5nm/秒となるように投入電力を制御した。

非磁性配向制御層7としてMgO（5nm）を成膜した。MgO膜の形成には、RFコンベンショナルスパッタ法を使用し、成膜時のArガス圧を3mTorrとし、成膜レートが0.1nm/秒となるように印加電力を調整した。

非磁性配向制御層7の成膜後、基板を400°Cに加熱し、磁気記録層9（膜厚：15nm）を形成した。磁気記録層9は、ECRスパッタ法を使用して形成した。成膜には、Arガスに1%O<sub>2</sub>ガスを添加した混合ガスを使用し、磁性膜を反応性スパッタ法で形成した。成膜条件は、ガス圧を0.2mTorr、プラズマを励起するためのマイクロ波は700W、ターゲットに印加する電力はRF

1 kWとした。このときの成膜レートは、0.2 nm／秒であった。また、ターゲットは、Co—53 at% Ptをベースに10 at% Bを添加したターゲットを使用した。

磁気記録層9を形成したのち、基板温度が100°C程度まで低下した時点で保護層10としてカーボン(C)膜(膜厚：5 nm)を形成した。C膜形成は、DCマグнетロンスパッタ法を使用した。成膜条件は、Arガス圧2 mTorr、ターゲットへの印加電力は0.3 kWとした。記録再生特性を評価する試料は、予め、テープバニッシュを行ったのち、潤滑剤を塗布した。作製した各媒体試料は、後述する記録再生特性評価を行った後、小片に切り出し、膜構造や磁気特性の評価を行った。

#### [特性の比較]

実施例1、比較例1及び2の磁気記録媒体について磁気記録層の磁気特性を比較した。ここでは、カーポロを測定することにより、膜面に対して垂直な方向(以下、膜面垂直方向という)の磁気記録層の保磁力Hc及び角形比Sを求めた。測定結果を以下に示す。

実施例の試料 : Hc = 3.5 kOe, S = 0.98

比較例1の試料 : Hc = 2.7 kOe, S = 0.35

比較例2の試料 : Hc = 2.2 kOe, S = 0.99

#### [X線回折測定及び電子顕微鏡観察]

上記磁気特性を測定した試料の微細構造を調べるために、X線回折測定、および、電子顕微鏡観察を行った。本発明の試料についてX線回折測定を行なうと、磁気記録層からの回折ピークは、2θ～48°近傍に(002)面からの回折ピークが観察された。一方、比較例1の試料では、磁気記録層からの回折ピークは2θ～41°近傍と2θ～48°近傍に観察された。このピークの内、前者が(111)面からの回折ピークであり、後者が(002)面からの回折ピーク

であった。また、両者のピーク強度を比較すると、前者のピーク強度に比べて、後者のピーク強度が $1/10$ 以下であり、この結果から、比較例1の磁気記録層は主に(111)面配向した結晶粒で構成されていることがわかる。比較例2の試料においても、 $2\theta \sim 41^\circ$ 近傍に(111)面からの回折ピークが観測され、また、 $2\theta \sim 48^\circ$ 近傍に(002)面からの回折ピークが観察された。ただし、比較例1の場合と異なり、(111)面からのピーク強度が小さく、(002)面のピーク強度の約 $1/20$ であった。X線回折測定の結果から、裏打ち層5の構造の相違により、裏打ち層上に形成される磁気記録層の結晶配向性に相違が生じていることがわかった。

磁気記録層の結晶配向性と裏打ち層の構造との関係を明確にするため、各試料の断面方向、および、磁気記録層の膜面に平行な方向（以下、膜面内方向という）の透過電子顕微鏡（TEM）観察を行なった。実施例1の試料の断面のTEM像において、結晶性軟磁性層53であるパーマロイ、非磁性配向制御層7であるMgO、及び、磁気記録層の磁性結晶粒の格子像にそれぞれ着目すると、各層の積層界面で多少の歪み、結晶欠陥が観察されるものの、格子がパーマロイから磁気記録層までほぼ連続しており、各層がエピタキシャル成長していることが判った。

また、各層の電子線回折像と格子像から各層の結晶配向関係を求めるに、パーマロイが(001)面配向を示し、その上に形成されたMgO膜が(001)面配向を示し、また、磁気記録層の磁性結晶粒も(001)面配向を示していた。この結果は、X線回折測定結果を裏付ける結果となっている。

また、各層の結晶粒の形態に着目すると、パーマロイの結晶粒の形態を引き継いでMgO、および、磁性結晶粒が成長した柱状構造を示していた。また、微結晶析出型軟磁性層51であるFe-Ta-C層では、2nm程度から25nm程度の粒径を持つ微粒子が分布していた。この微粒子を同定するために電子線回折像を調べたところ、複数の回折リングが観察された。明確に判別できる2本の回

折りリングから結晶面間隔を求めたところ、一方の面間隔は0.20 nmとなりFe(110)面の面間隔とほぼ一致した。他方の回折リングから求めた面間隔は0.25 nmとなりTa-C(111)面の面間隔とほぼ一致することが判った。格子像が明確に観察される72個の結晶粒について、結晶粒径及び格子像の面間隔を測定したところ、31個の結晶粒が、測定誤差内で0.25 nmの面間隔を示し、Ta-Cの微粒子であることが判った。また、残りの41個は、測定誤差範囲内で0.20 nmの面間隔を示し、Fe微粒子であることが判った。

また、これらの粒子の粒径を求めるとき、Ta-C粒子では2 nm～12 nmの範囲に分布しており、平均粒径が6 nmであった。一方、Fe微粒子の結晶粒径は、4 nm～27 nmの範囲にあり、平均粒径は14 nmであった。また、Fe-Ta-C層とパーマロイの積層界面に着目すると、Fe-Ta-C層とパーマロイとの間にはエピタキシャル成長は見られなかった。

比較例1の試料の断面をTEMを用いて観察した。前述の実施例1の試料の場合と異なり、非磁性配向制御層7であるMgO層は、部分的に格子像が観察されるだけで、膜全体の結晶性が低下していた。部分的に格子像が観察された部分について電子線回折像を調べると、MgO(001)面配向していることが判った。この部分の上に形成された磁気記録層の磁性結晶粒は、格子が連続して成長しており、MgO上にエピタキシャル成長していた。このときの磁性結晶粒は、格子像の面間隔から配向を求めるとき(001)面配向していた。

一方、結晶性を示していないMgO上の磁性結晶粒については、(001)面配向と異なる格子像を示していた。この結晶粒について、格子像の面間隔から磁性結晶粒の配向を求めるとき(111)面配向していた。磁気記録層について(111)面配向した結晶粒の割合を調べるために、暗視野像観察を行ったところ、(111)配向した結晶粒は、観察領域の90%以上の領域で観察された。この結果は、X線回折測定結果を裏付ける結果となっている。

微結晶析出型軟磁性層 5.1 である Fe-Ta-C 層では、2 nm～25 nm 程度の粒径を有する微粒子が分布していた。この微粒子を同定するために電子線回折像を調べたところ、複数の回折リングが観察された。明確に判別できる 2 本の回折リングから結晶面間隔を求めたところ、一方の面間隔は 0.20 nm となり Fe (110) 面の面間隔とほぼ一致した。他方の回折リングから求めた面間隔は 0.25 nm となり Ta-C (111) 面の面間隔とほぼ一致することが判った。格子像が明確に観察される 90 個の結晶粒について、結晶粒径及び格子像の面間隔を測定したところ、47 個の結晶粒が、測定誤差内で 0.25 nm の面間隔を示し、Ta-C の微粒子であることが判った。また、残りの 43 個の結晶粒は、測定誤差範囲内で 0.20 nm の面間隔を示し、Fe 微粒子であることが判った。また、これらの粒子の粒径を求めるとき、Ta-C 粒子では 2 nm から 14 nm の範囲に分布しており、平均粒径が 7 nm であった。Fe-Ta-C 層と MgO 層との間では、エピタキシャル成長が見られなかった。

比較例 2 の試料の断面構造を TEM により観察した。裏打ち層 5 である結晶性軟磁性層 5.3 のパーマロイ、非磁性配向制御層 7 である MgO、及び、磁気記録層の磁性結晶粒の格子像にそれぞれ着目すると、各層の積層界面で多少の歪み、結晶欠陥が観察されるものの、格子がパーマロイから磁気記録層までほぼ連続しており、各層がエピタキシャル成長関係にあることが判った。また、各層の電子線回折像と格子像から各層の結晶配向関係を求めるとき、パーマロイが (001) 面配向を示し、その上部に形成された MgO 膜が (001) 面配向を、また、磁気記録層の磁性結晶粒も (001) 面配向を示していた。この結果は、X 線回折測定結果を裏付ける結果となっている。また、この結果は、実施例の場合と類似しているが、実施例に比べて磁気記録層の結晶粒サイズが大きくなっていた。この点を明確にするために、実施例と比較例 1、2 の各試料の磁気記録層の磁性粒子の粒径分布を比較した。

以下の手順で磁気記録層を構成する磁性粒子の平均粒径、粒径分布を求めた。磁気記録層の平面 TEM 像において、0.2 μm 四方の観察視野に対してランダ

ムに400個の結晶粒を選択し、結晶粒の輪郭をコンピューターに画像情報として取り込んだ。この取り込んだデータから各結晶粒の面積を計算し、各結晶粒について面積が等しくなる円板で近似し、この円板の直径を求めるにより、結晶粒の粒径を算出した。また、400個の結晶粒の粒径分布はほぼガウス分布で近似可能な分布形状をしていることから、得られた粒径分布にガウス分布を適用して平均結晶粒径及び粒径分散を求めた。以下に測定結果を示す。

試料	平均結晶粒径 (nm)	分散 (nm)
実施例1	7.2	1.1
比較例1	6.0	3.1
比較例2	21.3	2.5

また、磁気記録層部分の結晶粒に着目すると、各試料とも同じように、隣接する粒子を分離するように、結晶粒の粒界部に厚さが1～2 nm程度の格子像の観察されない領域が存在していた。磁気記録層部分の平面構造をTEMにより観察したところ、結晶性粒子と結晶性粒子の間が1～2 nmの非晶質構造で分離された構造であることが観察された。

#### [μEDX分析器による組成分析]

磁気記録層内の結晶性粒子と非晶質構造を構成する元素を同定するため、電子顕微鏡に搭載されたμEDX分析器（空間分解能：約1 nm）を用いて、膜面内方向における組成分析を行った。この結果、結晶性粒子内のEDXスペクトルは、Co元素およびPt元素のみ観測され、B、および、酸素のピークは検出誤差以下であった。EDXスペクトルから組成を同定すると、結晶性粒子内の組成は、Co-52 at% Ptとなり、ほぼCo-Pt 2元系強磁性合金であった。一方、結晶粒界部の非晶質領域では、ホウ素（B）及び酸素のピークが検出され、非晶質部分はB元素の酸化物であると推定される。この観察結果から、磁気記録層は、Co-Pt磁性結晶粒の周囲をB酸化物の薄い層（厚さ：1～2 nm）が覆った構造を有しており、各磁性結晶粒は、B酸化物の薄い層により粒子間に作用する

交換相互作用が切斷されて磁気的に孤立していることが判った。

以上のように試料の構造解析から得られた結果と磁気特性との関係を比較すると次のようになる。

比較例 2 の試料では、裏打ち層から磁気記録層までエピタキシャル成長しているために、磁気記録層は、その磁化容易軸である（001）面が基板表面に対して垂直方向に向くように配向制御されている。しかしながら、裏打ち層が、パーマロイ单層で構成されているために、裏打ち層の膜厚が厚くなり磁気記録層側に近づくにしたがってパーマロイの結晶粒径が大きくなり、この影響で、磁気記録層の磁性粒子も肥大化している。このため、比較例 2 の試料は、基板表面に対して垂直方向の磁気特性において角形比が 0. 99 であるにも関わらず、保磁力が 2. 2 kOe と小さい値しか示さなかった。

比較例 1 の試料では、磁気記録層の結晶粒は微細化されたものの、これらの磁性結晶粒の配向が制御されていないために、磁化容易軸である（001）面が基板表面に対して垂直方向に配向せず、磁化曲線の角形比が 0. 35 の小さい値となっている。

これに対して、本発明に従う実施例 1 の試料では、結晶性軟磁性体であるパーマロイから磁気記録層までエピタキシャル成長しているため、磁気記録層は、磁化容易軸である（001）面が基板表面に対して垂直方向に向くように配向制御されている。また、裏打ち層を、結晶性軟磁性体と微結晶析出型軟磁性体とを積層して構成することにより、結晶性軟磁性層であるパーマロイを薄く形成することができたので、パーマロイの結晶粒径が、パーマロイ单層膜で裏打ち層を構成した場合に比べて小さくなっている。このため、本実施例では、磁気記録層の磁性結晶粒は微細化し、且つ、保磁力が 3. 5 kOe、角形比が 0. 98 に向上している。

[記録再生特性の評価]

ここで、実施例1の試料を磁気記録装置に組み込んで記録再生特性を評価した。図4及び図5に磁気記録装置40の概略構成を示す。図4は、磁気記録装置40の上面模式図であり、図5は、図4の破線A-A'における磁気記録装置40の概略断面図である。記録用磁気ヘッドとして、トラック幅が0.3μmの単磁極ヘッドを用いた。また、再生用磁気ヘッドとして、トラック幅0.2μm、ギャップ長0.08μmのデュアルスピンドル型磁気抵抗効果型ヘッドを用いた。記録用磁気ヘッド及び再生用磁気ヘッドは一体化されており、図4及び図5では磁気ヘッド43として示した。この磁気ヘッド43は磁気ヘッド駆動系44により制御される。磁気ディスク100は、回転駆動系のスピンドル42により同軸回転される。記録時及び再生時ともに、磁気ヘッド43の浮上量は、磁気記録媒体の保護層の表面から0.015μmであり、磁気ヘッド43の磁気ディスクに対する相対速度は11m/sとした。かかる磁気記録装置40により、低密度記録に対して出力が半減する記録密度D<sub>50</sub>、および、500kFCIでのS/Nを比較した。また、比較例1及び2の試料についても、上記と同様に、図4及び図5に示す磁気記録装置に組み込み、記録再生特性について評価した。以下に評価結果を示す。

試料	D <sub>50</sub> (kFCI)	S/N (dB)
実施例1	315	24
比較例1	240	19
比較例2	130	2

各試料についての記録再生特性の差を調べるため、磁気力顕微鏡(MFM)を用いて、磁気記録層の記録磁化状態の観察を行った。比較例2の試料では、500kFCIの記録状態では、磁気記録層に明確な記録パターンが観察されなかつた。これは、結晶粒径が肥大化したことによると考えられる。これに対し、比較例1の試料では、記録パターンは形成されているものの、磁化遷移領域において記録磁区のパターンが大きく揺らいでおり、大きなジグザグ磁壁が観察

された。これは、磁気記録層の結晶配向性が悪いために遷移領域で磁化反転を起こしやすい部分が存在していることに起因していると考えられる。これに対し、実施例1の試料では、明確な記録パターンが観察された。実施例1の試料に対して、AC消去状態での磁区サイズから最小磁化反転単位を求めるとき、その直径は約15nmであった。この結果、結晶粒径に比べ、磁化反転単位が2倍より小さく、磁壁の揺らぎが小さくなり、媒体ノイズが低減され、記録再生特性が向上した。

更に、各試料についてスパイクノイズを調べるために、AC消去状態の再生信号を調べた。この結果、実施例および比較例1の試料ではスパイクノイズが観察されなかった。これに対して、比較例2では、ディスク1周に対して、4カ所でスパイクノイズが観察された。このスパイクノイズが観察された位置は、ディスクの回転角度 $\theta$ で表記すると、測定開始の基準角度から $20^\circ$ 、 $75^\circ$ 、 $180^\circ$ 、 $240^\circ$ の位置であった。このスパイクノイズは再現性があり、また、ディスクの内周から外周にわたって、ほぼ同じ角度位置で検出されていることから、前記の角度位置で裏打ち層にディスク半径方向の磁壁が存在していると考えられる。

## 実施例2

図6に、本発明に従う磁気記録媒体の別の具体例の概略断面図を示す。磁気記録媒体は、基板1上に、非磁性層62、磁気記録層63及び保護層64を備える。磁気記録媒体を以下の手順で作製した。

以下の説明において、作製した媒体についての特性を評価する上で、評価に用いる媒体の基板としては工業化の点から磁気ディスク用のガラス基板を用いるべきであるが、後述するように、通常のガラス基板では使用が困難な高温まで加熱して実験を行っているため、最初に熱酸化シリコン基板を用いて媒体作製プロセスを検討したのち、磁気ディスク用ガラス基板を用いて媒体を作製し、その磁気ディスクの特性を確認した。

直径2.5インチの磁気ディスク用ガラス基板とほぼ同等の形態を有する熱酸化シリコン基板を洗浄した後、スパッタリング成膜装置に設置した。次いで、導入室で予め $1 \times 10^{-7}$  Torr未満の真空度まで排気した後、非磁性層62としてMgO(20nm)を成膜した。MgO膜の形成には、ECRスパッタ法を使用し、成膜時のArガス圧を0.2mTorr、プラズマを励起するためのマイクロ波は500W、ターゲットに印加する電力は、RF500Wとした。このときの成膜レートは、0.1nm/秒であった。ここでは、MgO膜の形成にECRスパッタ法を使用したが、RFスパッタ法や真空蒸着法など無機物材料の薄膜を形成する通常の成膜方法でも良い。また、ここでは、MgO膜を非磁性層62として用いたが、bcc結晶構造を有するCr、V、Mo、W、Nb、Ta若しくはHfの単体、または、これらの元素のうちの少なくとも一種に、Cr、V、Mo、W、Nb、Ti、Ta、Ru、ZrおよびHfからなる群から選択される少なくとも1種類の元素を加えた合金を用いることもできる。また、bct結晶構造を有するNi-Al二元合金、あるいは、Ni-Al二元合金にV、Mo、W、Nb、Ti、Ta、Ru、ZrおよびHfからなる群から選択される少なくとも1種類の元素を加えた合金を用いることもできる。あるいは、Pt、Pd、Rh、Au、Cu及びAgからなる群から選択される少なくとも1種類を含むfcc結晶構造を有する非磁性金属、または、LiF及びNiOの少なくとも一方を含むNac1結晶構造を有する無機物でもよい。

次いで、基板1を加熱した後、磁気記録層63(膜厚：10nm)を形成した。この実施例では、基板加熱温度を50°C～600°Cの温度範囲内で変化させて、複数の試料(磁気記録媒体)を作製した。各試料の基板温度は後述する。磁気記録層63の成膜にはECRスパッタ法を用いた。成膜には、Arガスに1%O<sub>2</sub>ガスを添加した混合ガスを使用し、磁気記録層63を反応性スパッタ法で形成した。成膜条件は、ガス圧を0.2mTorr、プラズマを励起するためのマイクロ波は700W、ターゲットに印加する電力はRF1kWとした。このときの成膜レートは、0.2nm/秒であった。また、ターゲットは、Co-53at%P

tをベースに10 at% Bを添加したターゲットを使用した。成膜後の薄膜状態での磁気記録層の組成は、予め、単層膜を作製して I C P S 法 (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy) を用いることにより決定したところ、膜平均組成はCo - 47 at% Pt - 9 at% Bであった。

磁気記録層 63を形成したのち、基板温度が100°C程度まで低下した時点での保護層 64としてカーボン (C) 膜 (膜厚: 5 nm) を形成した。C膜の形成にはDCマグネットロンスパッタ法を使用した。成膜条件は、Arガス圧2 mTorr、ターゲットへの印加電力は0.3 kWとした。C膜の形成において基板温度を低下させたのは、基板温度が高温の状態のままC膜を成膜すると、C膜の下地の磁気記録層内にCが拡散して、磁気記録層の特性が変化する恐れがあるため、これを防止するためである。記録再生特性を評価する試料は、予め、テープバニッシュを行ったのち、潤滑剤を塗布した。作製した各媒体試料は、後述する記録再生特性評価を行った後、小片に切り出し、膜構造や磁気特性の評価を行った。

作製した試料の磁気記録層成膜時の基板温度は以下の通りである。

試料番号	基板温度 (°C)
A-1	50
A-2	150
A-3	250
A-4	300
A-5	350
A-6	400
A-7	450
A-8	600

#### 〔磁化測定〕

作製した試料の磁気特性を評価するために、磁化測定を行なって磁化曲線を得

た。基板温度と保磁力との関係を図7に示す。図からわかるように、基板温度が低い試料(A-1, 2, 3)では保磁力が1 kOe以下であるのに対し、基板温度が250°Cを越えると保磁力が増加を始め、400°Cでほぼ一定値を示すようになる。このとき、保磁力は5.2 kOeであった。

#### [X線回折測定及び電子顕微鏡観察]

磁気特性を測定した試料の微細構造を調べるために、X線回折測定及び電子顕微鏡観察を行った。X線回折測定では、各試料とともに、非磁性層62であるMgOの(200)面からの回折ピークが $2\theta = 42.5^\circ$ 近傍で観察され、MgO膜は(100)配向して成長していた。また、250°C以下の試料(A-1, 2, 3)では、 $2\theta = 48^\circ$ 近傍に磁性膜からの回折ピークが観察された。基板温度が250°Cを越えた試料(A-4, 5)では、基板温度の上昇に伴い、この $2\theta = 48^\circ$ 近傍のピークはブロードとなり、400°Cに近づくにつれて回折ピークが2つのピークに分離する傾向を示し、基板温度が400°C以上の試料(A-6, 7, 8)では、 $2\theta \sim 47.5^\circ$ と $2\theta \sim 49^\circ$ の2カ所に明確なピークが分離して観察された。この結果は、磁気記録層成膜時の基板温度が上昇するに伴い、磁気記録層の結晶構造が変化したことを示している。

結晶構造の変化を明確にするため、試料の断面、及び、磁気記録層の表面を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した。試料の断面の電子顕微鏡観察から、各試料とともに、非磁性層62と磁気記録層63が連続して成長した柱状構造が観察された。この柱状構造に着目すると、非磁性層62であるMgOとその上に形成された磁気記録層63は、格子が連続しており、MgOの結晶形態を引き継いで、その上部に磁気記録層63がエピタキシャル成長して結晶性粒子を形成していた。また、磁気記録層63に着目すると、結晶性粒子の粒界部に、隣接する粒子と粒子を分離するように、厚さが1~2 nm程度の格子像が観察されない領域が存在した。

磁気記録層の表面をTEMを用いて観察したところ、結晶性粒子と結晶性粒子

の間（結晶粒界部）に1～2 nmの非晶質の物質が介在しており、結晶性粒子が結晶粒界部により分離された構造であることが観察された。磁気記録層内の結晶性粒子と非晶質物質を構成する元素を同定するため、電子顕微鏡に搭載されたEDX分析器（空間分解能：約1 nm）を用いて、面内方向の組成分析を行った。組成分析の結果、結晶性粒子内のEDXスペクトルは、Co元素およびPt元素のみ観測され、B、および酸素のピークは検出誤差以下であった。EDXスペクトルから組成を同定すると、結晶性粒子内の組成は、Co—52 at% Ptとなり、ほぼCo—Pt 2元系強磁性合金であった。一方、結晶粒界部の非晶質領域では、B、および酸素のピークが検出され、非晶質物質はB元素の酸化物であると推定される。この観察結果から、磁気記録層3は、Co—Pt磁性結晶粒の周囲がB酸化物の薄い層（厚さ：1～2 nm）により覆われた構造を有していることがわかった。更に、各磁性結晶粒は、粒子間に作用する交換相互作用が切れて、磁気的に孤立していることが判った。

この磁性結晶粒の微細構造を調べるため、磁性結晶粒の格子像観察を行った。各試料の平面についてのTEM観察像から、0.2 μm四方の観察視野に対して任意に200個の結晶粒を選択し、それらの格子像を観察した。この結果、A-2の試料では、磁性粒子内に格子欠陥が観察されるものの、各結晶粒ともにほぼ正方形の格子像が観察され、格子長が一定値を示すfcc結晶構造の格子像のみ観察された。一方、基板温度がA-7の試料では、200個中172個がほぼ長方形の格子像を示し、a軸方向とc軸方向で格子定数が異なるL1<sub>0</sub>構造の格子像であった。残り28個の結晶粒は、ほぼ正方形の格子像を持つfcc構造であった。基板温度が300°Cの試料では、fcc構造を示す結晶粒が112個、L1<sub>0</sub>構造を示す結晶粒が88個観察され、両者が混在していた。これらの電子顕微鏡の観察結果とX線回折の測定結果から、250°C以下の基板温度では、磁気記録層の磁性粒子は、fcc結晶構造をとり、不規則合金状態にある。基板温度を250°Cよりも昇温すると、磁性粒子の規則化がはじまり、規則合金状態のL1<sub>0</sub>構造が観察されるようになり、この割合が基板温度の上昇とともに増大する。400°Cを越えると、ほぼ磁性粒子の規則化が完了し、L1<sub>0</sub>構造の磁性粒子が

支配的となる。かかる結果と、図7の保磁力の基板温度依存性の結果からすると、規則合金の割合が増加するに伴い、保磁力が増加していることとなる。

つぎに、以下の手順に従って磁気記録層を構成する磁性粒子の平均粒径、粒径分布を求めた。磁気記録層の平面TEM観察像から、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 四方の観察視野に対してランダムに400個の結晶粒を選択し、結晶粒の輪郭をコンピューターに画像情報として取り込んだ。この取り込んだデータから各結晶粒の面積を計算し、各結晶粒について面積が等しくなる円板で近似し、この円板の直径を求ることにより、結晶粒の粒径を算出した。また、400個の結晶粒の粒径分布はほぼガウス分布で近似可能な分布形状をしていることから、得られた粒径分布をガウス分布に適用して平均結晶粒径及び粒径分散を求めた。以下に測定結果を示す。

試料番号	平均結晶粒径 (nm)	分散 (nm)
A-1	6.2	0.8
A-2	6.0	0.7
A-3	6.5	0.5
A-4	7.3	0.8
A-5	7.7	0.7
A-6	8.1	0.7
A-7	8.7	0.7
A-8	13.2	1.7

上記結果から、基板温度の上昇とともに粒径は多少増加するが、450°C以下の基板温度では結晶粒が10nm以下である。これに対し、A-8試料では、結晶粒が肥大化し、10nmを越える大きさに成長している。この結晶粒の大きさでは、前述のビット長が40nm前後の記録密度では3個の結晶粒で構成することとなり、ビットがきれいに記録されず、再生時のノイズが増大することになる。

#### 〔記録再生特性〕

試料A－1～A－8を、実施例1の場合と同様に図4及び図5に示す記録再生装置に組み込んで試料A－1～A－8の記録再生特性を評価した。なお、実施例1では磁気ヘッドとして記録用磁気ヘッドと再生用磁気ヘッドを一体化した磁気ヘッドを用いたが、記録用磁気ヘッドと再生用磁気ヘッドを各々独立のスライダーに搭載して構成してもよい。本実施例においても、記録時及び再生時の磁気ヘッドの浮上量を、磁気記録媒体の保護層表面から $0.02\mu\text{m}$ に制御し、磁気ヘッドの媒体に対する相対速度を $11\text{ m/s}$ とした。かかる記録再生装置を用いて、低密度記録に対して出力が半減する記録密度 $D_{50}$ 、および、500kFCIでのS/Nを比較した。以下に評価結果を示す。

試料番号	$D_{50}$ (kFCI)	S/N (dB)
A－1	100	2
A－2	110	3
A－3	110	2
A－4	170	8
A－5	250	16
A－6	310	21
A－7	315	22
A－8	220	14

この記録再生特性の差を調べるため、磁気力顕微鏡(MFM)を用いて、各試料の磁気記録層の記録磁化状態を観察した。試料A－1～4では、500kFCIの記録では、磁気記録層に明確な記録パターンが観察されなかった。これに対し、A－8では、磁気記録層に記録パターンは形成されているものの、磁化遷移領域において記録磁区パターンが大きく揺らいでおり、大きなジグザグ磁壁が観察された。これは、結晶粒径が肥大化したことによると考えられる。これに対し、A－6，7では、明確な記録パターンが観察された。この2つの試料に対して、AC消去状態での磁区サイズから、最小磁化反転単位を求めるとき、試料A－6では直径が約 $15\text{ nm}$ 、試料A－7では直径が約 $16\text{ nm}$ であった。こ

の結果、磁化反転単位は、結晶粒径の2倍よりも小さくなっていた。このため、磁壁の揺らぎが小さくなり、媒体ノイズが低減され、記録再生特性が向上した。

また、磁気記録層に記録された記録磁区の熱安定性を調べるために、300 k F C Iで記録した後、再生出力減少の時間依存性を調べた。この結果、試料A-1～4では、1000時間後に出力が5%以上低下したのに対し、試料A-6, 7では、出力低下が0.5%以下であった。この結果は、試料A-6, 7に高密度に記録した記録磁区は熱的に安定であることを示している。

以上の結果から、試料A-6及び7は、媒体ノイズが低く、記録再生特性は向上しており、熱安定性にも優れている。試料A-6及び7は、磁気記録層成膜時の基板温度がそれぞれ400°C及び450°Cであり、ガラス基板を用いて成膜可能な温度である。したがって、本実施例のように、E C Rスパッタ法を用いてガラス基板の温度を400°C～500°C程度に制御することにより、規則合金からなる磁気記録層をガラス基板上に成膜することが可能となる。そこで、基板として2.5インチ磁気ディスク用ガラス基板を用い、試料A-6及び7を製造したときと同様の条件で試料を作製し、作製した試料について上記と同様にして各種の特性を評価したところ、得られたそれぞれの特性は実験誤差範囲で試料A-6, 7の場合と同様の値を示した。

### 比較例3

比較のために、従来の磁気記録媒体として、図8に示した断面構造を有する磁気記録媒体を作製した。従来の磁気記録媒体は、図8に示すように、基板1上に、磁気記録層83及び保護層84を備える。かかる磁気記録媒体の製造方法を以下に説明する。

まず、直径2.5インチの磁気ディスク用ガラス基板とほぼ同等の形態を有する熱酸化シリコン基板1を洗浄した後、スパッタリング成膜装置に設置した。スパッタリング成膜装置の導入室を予め $1 \times 10^{-7}$  Torr未満の真空度まで排

気した。そして、基板を加熱しないで基板上にCo-Pt/SiO<sub>2</sub>グラニュラー構造の磁気記録層83（膜厚：10nm）を形成した。磁気記録層83の成膜では、Co-PtターゲットとSiO<sub>2</sub>ターゲットを用いて、Arガス圧2mTorrのガス圧下で両ターゲットを同時にスパッタするコスパッタ法を用いた。磁気記録層83のCo-Pt成分は、Co-53at%Ptターゲットを用いてRFマグнетロンスパッタ法により作製し、SiO<sub>2</sub>成分は、SiO<sub>2</sub>ターゲットを用いてRFマグネットロンスパッタ法により作製した。また、磁気記録層83中のCo-Pt粒子の体積分率が70%となるように、Co-Pt成分とSiO<sub>2</sub>成分の成膜レートを調整した。

基板上に磁気記録層83を形成した後、真空中で加熱ステージに移動した後、真空中で熱処理を行った。熱処理前の加熱ステージ真空槽の背圧が約2×10<sup>-8</sup>Torrになるまで減圧してから、熱処理を行った。ここでは、熱処理の温度を100～700の範囲内で変化させて、複数の試料を作製した。各試料を作製した際の熱処理温度は後述する。また、熱処理プロセスは以下の手順で行った。まず、10分で設定温度と平衡状態になるように加熱ヒーターの温度調整を行った。設定温度に到達して平衡状態になった後、30分間放置し、加熱ヒーターを切斷した。試料は、加熱ヒーターを切った後、真空中で自然冷却した。

磁気記録層83の熱処理を行った後、基板温度が100°C程度まで低下した時点で保護層84としてカーボン(C)膜(膜厚：5nm)を形成した。C膜形成は、DCマグネットロンスパッタ法を使用した。成膜条件は、Arガス圧2mTorr、ターゲットへの印加電力は0.3kWとした。基板温度が低下するまで待ったのは、基板温度が高温の状態のままC膜を成膜すると、C膜が下部の磁気記録層内に拡散して、磁気記録層の特性が変化する可能性があるので、これを防止するためである。記録再生特性を評価する試料は、予め、テープバニッシュを行ったのち、潤滑剤を塗布した。作製した各媒体試料は、後述する記録再生特性評価を行った後、小片に切り出し、膜構造や磁気特性の評価を行った。

作製した各試料の熱処理温度は以下の通りである。

試料番号	熱処理温度 (°C)
B-1	なし
B-2	200
B-3	300
B-4	400
B-5	500
B-6	600
B-7	650
B-8	700

作製した試料の磁気特性を評価するために磁化を測定して磁化曲線を得た。各試料の磁化曲線から得た保磁力と熱処理温度との関係を図9に示す。図9から、熱処理温度が500°C以下では保磁力が1kOe以下であるのに対し、熱処理温度が600°Cを超えると保磁力が増加し始め、700°Cでは保磁力が6.4kOeに達していることがわかる。このことから、熱処理温度を高くすることにより高保磁力の媒体が得られることがわかる。

#### [X線回折測定及び電子顕微鏡観察]

磁気特性を測定した各試料の微細構造を調べるために、X線回折測定及び電子顕微鏡観察を行った。X線回折測定の結果から、熱処理温度が500°C以下の試料（B-1～5）では、fcc (111)面からの回折ピークが主ピークとして観察され、その他にfcc (200) ピーク等が観察された。このことから、B-1～5の試料では、磁性粒子の結晶粒がランダム配向していることがわかる。これに対し、熱処理温度を600°C以上に上げて作製した試料では、fcf結晶構造の(111)、(110)、(001)、(200)面からの回折ピークが増大しており、特に、熱処理温度を700°Cにした試料ではfcf結晶構造が支配的であった。

ここで、磁気記録層の微細構造を調べるために、磁気記録層の表面を透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察した。観察の結果、結晶性粒子の粒界部に、隣接する粒子と粒子を分離するように、厚さが2～4 nm程度の格子像が観察されない非晶質領域が存在していた。磁気記録層内の結晶性粒子と非晶質構造を構成する元素を同定するために、電子顕微鏡に搭載されたμEDX分析器（空間分解能：約1 nm）を用いて磁気記録層の面内方向の組成分析を行った。この結果、結晶性粒子内のEDXスペクトルはCo元素およびPt元素のみ観測され、結晶性粒子内の組成は、Co—51 at% Ptであった。一方、結晶粒界部の非晶質領域では、Si及び酸素のピークが検出され、非晶質部分はSiO<sub>2</sub>であることがわかった。この観察結果から、磁気記録層3は、Co—Pt磁性結晶粒の周囲がSiO<sub>2</sub>酸化物層で覆われたグラニュラー構造を有していることがわかった。また、各磁性結晶粒は、粒子間に作用する交換相互作用が切断されて磁気的に孤立していることが判った。

この磁性結晶粒の微細構造を調べるため、電子線回折像の観察を行った。この結果、試料B-1～5では、fcc(111)面の回折リングが主に観察された。また、これに加えて、fcc(200)からの回折リングも僅かに観察された。一方、B-8試料では、fcf(111)面の回折リングが主用回折像として観察された。かかる回折リングの他に複数の回折リングが観察されたが、十分に分離されたピークではなく、回折面を同定するのは困難であった。これらの電子顕微鏡の観察結果とX線回折の測定結果から、500°C以下の熱処理温度では、磁気記録層の磁性粒子はfcc結晶構造をとり不規則合金状態にあると考えられる。600°C以上に熱処理温度を昇温すると、磁性粒子の規則化が開始し、規則合金状態のfcf構造が観察されるようになり、保磁力が増加する。

つぎに、以下に示すような手順で、磁気記録層を構成する磁性粒子の平均粒径及び粒径分布を求めた。磁気記録層の平面TEM像において、0.2 μm四方の観察視野に対してランダムに400個の結晶粒を選択し、結晶粒の輪郭をコンピ

ューターに画像情報として取り込んだ。この取り込んだデータから各結晶粒の面積を計算し、各結晶粒について面積が等しくなる円板で近似し、この円板の直径を求ることにより、結晶粒の粒径を算出した。また、400個の結晶粒の粒径分布はほぼガウス分布で近似可能な分布形状をしていることから、得られた粒径分布をガウス分布に適用し、平均結晶粒径、および、粒径分散を求めた。以下に測定結果を示す。

試料番号	平均結晶粒径 (nm)	分散 (nm)
B-1	5.1	2.2
B-2	5.2	2.3
B-3	5.1	2.1
B-4	7.3	2.5
B-5	10.4	3.7
B-6	14.8	4.1
B-7	16.2	4.5
B-8	18.4	5.2

この結果から、熱処理温度の上昇とともに粒径は増加することがわかる。特に、600°C以上に熱処理温度を昇温すると、粒径の増大、粒径分散の増大が顕著となった。この結果は、磁気記録層の形成の際に熱処理することにより保磁力を増大させることができるもの、磁気記録層の結晶粒径の肥大化が顕著となり、記録再生時のノイズが増大することとなる。実施例2の場合と同様に、高密度記録可能な保磁力を有するB-6～8を図4及び5に示した記録再生装置に組み込んで実施例2と同様の測定条件にて記録再生特性の評価を行ったところ、S/Nは、B-6が11dB、B-7が12dB、B-8が12dBとなり、十分な保磁力を有しているにもかかわらずノイズが大きく、記録再生特性が悪かった。

この記録特性の結果を調べるため、磁気力顕微鏡(MFM)を用いて、各試料の磁気記録層の記録磁化状態を観察した。各試料の磁気記録層には記録パターン

が形成されているものの、遷移領域における記録磁区パターンは大きく揺らいでおり、大きなジグザグ磁壁が観察された。これは、結晶粒径が肥大化したことによる起因していると考えられる。

実施例2及び比較例3の結果から、工業用ガラス基板が使用でき、高密度記録に対応できる試料A-6, 7の条件で、2.5インチ磁気ディスク用ガラス基板に試料を作製した。この結果、作製した試料は、実験誤差範囲で各種特性が試料A-6, 7と同様の値を示し、本発明がこれまでの問題点を解決し、且つ、工業化可能な条件で実現できた。試料A-6, 7では、基板の加熱温度が400°C～450°Cであるため、工業用ガラス基板を用いて磁気記録媒体を作製することができる。

### 実施例3

図10に、本発明に従う磁気記録媒体の更に別の実施例の概略断面図を示す。磁気記録媒体は、基板1上に、磁気記録層9及び保護層10を備える。本実施例では、基板1上に直接磁気記録層9を形成したが、磁気記録層9の結晶配向性を向上させる目的から、基板1と磁気記録層9との間に非磁性層を設けてよい。また、基板1と磁気記録層9との間に軟磁性材料を用いて形成された裏打ち層を設けることによって2層垂直磁気記録媒体としてもよい。

また、本実施例において、金属膜あるいは導電性の成膜方法について特記して理由を説明しない限り、実施例に記載した方法が代表的な成膜方法であって、金属膜あるいは導電性膜を成膜する場合にはDCマグネットロンスパッタ法、RFマグネットロンスパッタ法、RFコンベンショナルスパッタ法、ECRスパッタ法で良く、また、非金属膜あるいは非導電性膜を形成する場合は、RFマグネットロンスパッタ法、RFコンベンショナルスパッタ法、ECRスパッタ法を用いて良い。

以下に、図10に示した積層構造を有する磁気記録媒体の製造方法を説明する。

まず、洗浄した磁気ディスク用の石英ガラス基板をスパッタリング成膜装置に設置した。導入室で予め  $1 \times 10^{-7}$  Torr 未満の真空間まで排気した後、基板を 200°C に加熱して基板表面の吸着ガスを除去した。次いで、基板温度を室温まで冷却した後、磁気記録層 9 を膜厚 20 nm で形成した。磁気記録層 9 の成膜には ECR スパッタ法を用いた。成膜条件は、Ar ガス圧を 0.2 mTorr、プラズマを励起するためのマイクロ波は 500 W、ターゲットに印加する電力は RF 300 W とした。このときの成膜レートは、0.05 nm/秒であった。また、ターゲットは、Co-53 at% Pt をベースとし、スパッタ面に B 及び Cr の短冊状ペレットを貼り付けたターゲットを用いた。成膜後の薄膜状態での磁気記録層の組成を ICP-S 法 (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy) を用いて決定したところ、膜の平均組成は Co-41 at% Pt-5 at% B-12 at% Cr であった。

本実施例では、磁気記録層 9 を形成した後、後述する各種温度にて磁気記録層を熱処理することにより 6 種類の磁気記録媒体（試料 C-1～試料 C-6）を作製した。磁気記録層 9 の熱処理では、磁気記録層 9 の形成後、大気中に取り出すことなく熱処理を行なうために、スパッタ装置の加熱ステージを利用して熱処理した。すなわち、磁気記録層を形成した基板を加熱ステージに移動し、真空間が  $1 \times 10^{-7}$  Torr 未満に到達してから熱処理を実行した。熱処理の時間は真空間排気した状態で 1 時間とした。

熱処理後、基板温度が 100°C 程度まで低下した時点で保護層 10 としてカーボン膜（膜厚：5 nm）を形成した。カーボン膜形成は、DC マグネトロンスパッタ法を使用した。成膜条件は、Ar ガス圧 2 mTorr、ターゲットへの印加電力は 0.3 kW とした。カーボン膜を形成する際に基板温度が低下してからカーボン膜を形成したのは、基板温度が高温の状態のままカーボン膜を成膜すると、カーボン膜が下部の磁気記録層内に拡散して磁気記録層の特性が変化する可能性があるので、これを防止するためである。作製した各試料は、小片に切り出し、膜構造や磁気特性の評価を行った。以下に、作製した試料について、磁気記録層

の熱処理温度と、後述する磁気特性の比較から求めた保磁力をまとめて示す。

試料番号	熱処理温度 (°C)	保磁力 (kOe)
C-1	熱処理なし	0.2
C-2	180	0.2
C-3	270	0.2
C-4	360	0.1
C-5	450	0.1
C-6	540	4.7

#### 比較例4

磁気記録層を構成する材料をCo-Pt2元合金に変更した以外は、実施例3と同様にして図10と同様の磁気記録媒体を作製した。以下、かかる磁気記録媒体の作製方法を図10を参照しながら説明する。

まず、洗浄した磁気ディスク用の石英ガラス基板をスパッタリング成膜装置に設置した。導入室で予め  $1 \times 10^{-7}$  Torr 未満の真空間まで排気した後、基板を 200°C に加熱して基板表面の吸着ガスを除去した。次いで、基板温度を室温まで冷却した後、磁気記録層 9 を膜厚 20 nm で形成した。磁気記録層 9 の成膜には ECRスパッタ法を用いた。ターゲットは、Co-Pt合金ターゲット（純度 3N）を用いた。成膜条件は、Arガス圧を 0.2 mTorr、プラズマを励起するためのマイクロ波は 500W、ターゲットに印加する電力は RF 300Wとした。このときの成膜レートは、0.06 nm/秒であった。成膜後の薄膜状態での磁気記録層の組成を ICP-S法（Inductively Coupled Plasma Spectroscopy）を用いて決定したところ、膜の平均組成は Co-48 at% Pt-5 at% B-12 at% Cr であった。

ここでは、磁気記録層 9 を形成した後、後述する各種温度にて磁気記録層を熱処理することにより 4種類の磁気記録媒体（試料D-1～試料D-4）を作製し

た。磁気記録層 9 の熱処理では、磁気記録層 9 の形成後、大気中に取り出すことなく熱処理を行なうために、スパッタ装置の加熱ステージを利用して熱処理した。すなわち、磁気記録層を形成した基板を加熱ステージに移動し、真空度が  $1 \times 10^{-7}$  Torr 未満に到達してから熱処理を実行した。熱処理の時間は真空排気した状態で 1 時間とした。

熱処理後、基板温度が  $100^{\circ}\text{C}$  程度まで低下した時点で保護層 10 としてカーボン膜（膜厚： 5 nm）を形成した。カーボン膜形成は、DC マグネトロンスパッタ法を使用した。成膜条件は、Ar ガス圧  $2 \text{ mTorr}$ 、ターゲットへの印加電力は  $0.3 \text{ kW}$  とした。カーボン膜を形成する際に基板温度が低下してからカーボン膜を形成したのは、基板温度が高温の状態のままカーボン膜を成膜すると、カーボン膜が下部の磁気記録層内に拡散して磁気記録層の特性が変化する可能性があるので、これを防止するためである。作製した各媒体試料は、小片に切り出し、膜構造や磁気特性の評価を行った。以下に、作製した試料の磁気記録層の熱処理温度を示す。

試料番号	熱処理温度 (°C)
D-1	熱処理なし
D-2	180
D-3	360
D-4	540

#### [磁気特性の比較]

実施例 3 及び比較例 4において作製した試料について、試料振動型磁束計を用いて膜面に対して垂直な方向の磁化曲線を測定して磁気特性を評価した。実施例 3 で作製した試料 C-1～C-6 のそれぞれの磁化曲線から保磁力を求めた。試料 C-1～C-6 の各試料の保磁力は前述の通りである。

また、図 12 には、磁気記録層の熱処理温度と保磁力の関係をグラフにして示

した。上記結果及び図12のグラフからわかるように、磁気記録層の熱処理温度が450°C以下の試料C-1～C-5では、保磁力が0.1～0.2 kOe程度で殆ど変化しないのに対して、540°Cで熱処理を行なった試料C-6においては保磁力が急激に増大し、4.7 kOeを示した。図11に、試料C-6の膜面に対して垂直な方向に測定した磁化曲線を示す。図11に示すように、飽和磁化に対して残留磁化が減少する割合は小さく、飽和磁化に対する残留磁化の比（残留磁化／飽和磁化）で表される角形比Sは0.9となっている。

一般に、保磁力近傍における磁化曲線の傾き、すなわち、磁化曲線において磁化の大きさがゼロとなる磁界における磁化曲線の傾きは、磁性粒子間の相互作用が大きいものほど大きくなる。保磁力近傍における磁化曲線の傾きが大きくなるにしたがって、その磁性材料の磁化反転モードは、個々の結晶粒が孤立したまま結晶粒の磁化のみが反転するタイプ（孤立磁化反転型）から磁壁が移動することによって磁化が反転するタイプ（磁壁移動型）に移行していく。言い換えれば、結晶粒間の磁気的な孤立化が進行するにしたがって保磁力近傍における磁化曲線の傾きは減少し、膜面垂直方向の反磁界により磁化曲線に生じた傾きに近づく。図11に示した磁化曲線では、保磁力近傍での磁化曲線の傾きは反磁界による傾きの1.5倍程度大きさに留まっていることから、結晶粒の孤立化が進行していると考えられる。一方、他の試料では、保磁力近傍での磁化曲線の傾きが10倍以上の値を示していることから、結晶粒間の相互作用が大きい状態にあると考えられる。

一方、比較例の試料D-1～D-4についても同様に磁化測定を行なって、得られた磁化曲線から保磁力をそれぞれ求めた。以下に、比較例の試料D-1～D-4の保磁力を示す。また、比較例の試料の磁気記録層の熱処理温度と保磁力の関係を上述した図12にグラフとして示した。

試料番号	保磁力
D-1	0.2 kOe
D-2	0.2 kOe
D-3	0.3 kOe
D-4	0.5 kOe

比較例の試料D-1～D-4は、最大で0.5 kOeの保磁力しか得られなかつた。

#### 〔X線回折測定〕

上述したようなそれぞれの試料の磁気特性の相違を、試料の結晶構造の相違との関係で調べるためにX線回折測定を行なった。図13に、試料C-3、C-4、C-5及びC-6のX線回折測定の結果を示す。低い保磁力しか得られなかつた試料C-3、C-4及びC-5では、 $2\theta \sim 41^\circ$ 近傍に磁性膜すなわち磁気記録層の(111)面からの回折ピークのみが観測されている。また、試料C-1及びC-2でも同様の結果が得られた。これに対して、高い保磁力が得られた試料C-6では、磁性膜の(111)ピークの位置が高角度側にシフトしており、且つ、 $2\theta \sim 24^\circ$ と $2\theta \sim 49^\circ$ に新たな回折ピークが観測されている。新たに観測されたピークのうち、 $2\theta \sim 24^\circ$ のピークは磁性膜の(001)面からの回折ピークであり、 $2\theta \sim 49^\circ$ に観察されたピークは磁性膜の(002)面からの回折ピークであった。この結果は、試料C-6の磁性膜がL1<sub>0</sub>の規則化構造を有していることを示している。このことから、上述のように磁気記録層を540°Cで熱処理することにより、磁気記録層を構成する磁性材料の規則化を進行できることがわかる。また、このように磁気記録層を構成する磁性材料が規則化されたことにより、上述したような高保磁力が実現されている。

一方、比較例の試料D-1～D-4では、 $2\theta \sim 41^\circ$ 近傍に磁性膜の(111)面からの回折ピークが観察されるだけであった。すなわち、比較例の試料では540°Cで熱処理を行なっても磁性膜は規則化していなかつた。

### [ $\mu$ E D X分析器による組成分析]

ここで、試料C－6と、他の試料C－1～C－5との特性の相違を微細構造の点から比較するために、試料C－6と試料C－1について透過型電子顕微鏡（TEM）に搭載された $\mu$  E D X分析器（空間分解能：約2 nm）を用いて磁気記録層の膜面に平行な方向（膜面内方向）における組成分析を行なった。膜面内方向の組成分析においては、両試料について、まず、結晶粒内と結晶粒界部のCr組成を調べた。試料C－1においては、結晶粒界部のCr元素の特性X線強度が結晶粒内部のX線強度に対して3～7%増加していたのに対し、試料C－6においては結晶粒界部のCr元素の特性X線強度は結晶粒内部のX線強度に対して20%以上に増大していた。また、試料C－6については、結晶粒界部のB元素の特性X線強度が結晶粒内部のX線強度よりも多少増加していた。このことから、試料C－6においては、結晶粒界部にCr元素が偏析する傾向があり、このCrの偏析が結晶粒間の磁気的な相互作用を低減しているものと考えられる。したがって、試料C－6の磁気記録層のように、Cr元素が結晶粒界部に偏析した構造を有する磁気記録層は磁気的相互作用が低減されているために磁化反転単位を小さくすることが可能となる。それゆえ、かかる磁気記録層を有する磁気記録媒体は媒体ノイズを著しく低減することが可能である。

以上、本発明の磁気記録媒体及びその製造方法並びに磁気記録装置について実施例により説明したが、本発明はこれらに限定されない。上記実施例では、磁気記録層の規則合金の遷移金属元素としてCoを、貴金属元素をしてPtを用いた場合であるが、Coの代わりにFeを、また、Ptの代わりにPdを用いても良い。

### 産業上の利用可能性

本発明の第1の態様の磁気記録媒体は、Bを含む規則合金を用いて形成された磁気記録層を備えるので、熱安定性の極めて高い磁気記録媒体を提供することが

できる。また、基板として量産化に適したガラス基板を用いているため、かかる磁気記録媒体を低コストで生産することができる。

本発明の第2の態様の磁気記録媒体は、裏打ち層を結晶形態の異なる少なくとも2種類の軟磁性層を用いて構成しているため、磁気記録層の結晶配向性を高めつつノイズを低減することができる。また、磁気記録層として高磁気異方性を有する規則合金を用いているため、熱安定性に極めて優れる。

本発明の第3の態様の製造方法では、従来よりも低い温度領域において磁気記録層として用いる磁性粒子を規則合金化することができるので、量産に適したガラス基板を用いることが可能となり、高密度記録が可能で熱的に安定な磁気記録媒体を低コストで提供することが可能となる。それゆえ工業上の利用価値は極めて高い。

本発明の磁気記録装置は、高保磁力を有する磁気記録媒体に確実に情報を記録し、記録した情報を低ノイズで再生することができるので、超高密度記録用の次世代磁気記録装置として極めて好適である。

## 請求の範囲

1. 磁気記録媒体であって、  
非晶質成分を含む基板と；  
B を含む規則合金から構成されている磁気記録層と；を備える磁気記録媒体。
2. 前記磁気記録層は、C o 及びF e の少なくとも一方の遷移金属元素と、P t 及びP d の少なくとも一方の貴金属元素とを含むL 1<sub>0</sub>型結晶構造を有する規則合金であり、前記遷移金属元素と前記貴金属元素の原子比率が、  
$$0.45 \leq (\text{遷移金属元素}) / (\text{遷移金属元素} + \text{貴金属元素}) \leq 0.55$$
の関係を満足する請求項 1 に記載の磁気記録媒体。
3. 前記磁気記録層は、更にC r を含む請求項 2 に記載の磁気記録媒体。
4. 前記磁気記録層と前記基板との間に少なくとも 1 層の非磁性下地層を有し、前記磁気記録層に接して存在する非磁性下地層が、体心立方格子 (b c c)、体心正方格子 (b c t)、面心立方格子 (f c c)、面心正方格子 (f c t) 及びN a C 1型結晶構造からなる群から選ばれたいずれか一種の結晶構造を有する請求項 1 に記載の磁気記録媒体。
5. 前記磁気記録層に接して存在する非磁性下地層が、体心立方格子 (b c c)、面心立方格子 (f c c) 及びN a C 1型からなる群から選ばれたいずれか一種の結晶構造をし、且つ、{100} 結晶面が基板と平行であることを特徴とする請求項 4 に記載の磁気記録媒体。
6. 前記磁気記録層に接して存在する非磁性下地層が、体心正方格子 (b c t) または面心正方格子 (f c t) の結晶構造を有し、且つ (100) 結晶面または (001) 結晶面が基板と平行である請求項 4 に記載の磁気記録媒体。

7. 前記**b c c**結晶構造を有する非磁性下地層は、Cr、V、Mo、W、Nb、Ta若しくはHfの単体、または、これらの元素からなる群から選択された少なくとも一種に、Cr、V、Mo、W、Nb、Ti、Ta、Ru、Zr及びHfからなる群から選択される少なくとも1種の元素を加えた合金を用いて形成されている請求項4に記載の磁気記録媒体。

8. 前記**b c t**結晶構造を有する非磁性下地層は、Ni—Al二元合金、または、Ni—Al二元合金にV、Mo、W、Nb、Ti、Ta、Ru、Zr及びHfからなる群から選択される少なくとも1種類の元素を加えた合金を用いて形成されている請求項4に記載の磁気記録媒体。

9. 前記**f c c**結晶構造を有する非磁性下地層は、Pt、Pd、Rh、Au、Cu及びAgからなる群から選択された少なくとも一種を含む請求項4に記載の磁気記録媒体。

10. 前記NaCl結晶構造を有する非磁性下地層は、MgO、LiF及びNiOからなる群から選択された少なくとも一種を含む請求項4に記載の磁気記録媒体。

11. 前記磁気記録層は、磁性結晶粒子とそれを取り囲む結晶粒界部とによって構成され、前記磁性結晶粒子内における遷移金属元素の濃度をC1とし、前記結晶粒界部における遷移金属元素の濃度をC2とするとき、 $C_1 > C_2$ の関係を満たす請求項2に記載の磁気記録媒体。

12. 前記磁気記録層中にBが5at%～20at%の範囲で含まれている請求項2に記載の磁気記録媒体。

13. 前記磁気記録層の磁性結晶粒子内におけるBの濃度をC3とし、前記結晶粒界部におけるBの濃度をC4とするとき、 $C_3 < C_4$ の関係を満たす請求項

12に記載の磁気記録媒体。

14. 前記磁気記録層の磁性結晶粒子内における酸素の含有量をC5とし、前記結晶粒界部における酸素の含有量をC6とするとき、 $(C5/10) < C6$ の関係を満たす請求項2に記載の磁気記録媒体。

15. 前記磁気記録層を構成する磁性粒子の平均結晶粒径が4nm～10nmの範囲内にある請求項11に記載の磁気記録媒体。

16. 前記平均結晶粒径をd1とし、最小の磁化反転単位の粒径をd2としたとき、 $(2 \times d1) > d2$ の関係を満たす請求項15に記載の磁気記録媒体。

17. 上記基板がガラス基板である請求項1に記載の磁気記録媒体。

18. 前記磁気記録層は、磁性結晶粒子とそれを取り囲む結晶粒界部とから構成され、前記磁性結晶粒子内におけるCrの濃度よりも、前記結晶粒界部におけるCrの濃度の方が高い請求項3に記載の磁気記録媒体。

19. 更に、前記基板と磁気記録層との間に裏打ち層を備え、該裏打ち層が結晶形態の異なる少なくとも2種類の軟磁性層を含む請求項2または3に記載の磁気記録媒体。

20. 前記裏打ち層は、微結晶析出型軟磁性体を用いて形成された微結晶析出型軟磁性層と結晶性軟磁性体を用いて形成された結晶性軟磁性層とを含み、結晶性軟磁性層は裏打ち層内において磁気記録層に対して近い側に位置付けられている請求項19に記載の磁気記録媒体。

21. 磁気記録媒体であって、  
基板と；

規則合金から構成されている磁気記録層と；  
裏打ち層と；を備え、  
該裏打ち層は、結晶形態の互いに異なる少なくとも2種類の軟磁性層を含む磁  
気記録媒体。

22. 前記裏打ち層は、前記基板と磁気記録層との間に形成され且つ微結晶析  
出型軟磁性体を用いて形成された微結晶析出型軟磁性層と結晶性軟磁性体を用い  
て形成された結晶性軟磁性層とを含み、結晶性軟磁性層は裏打ち層内において磁  
気記録層に対して近い側に位置付けられている請求項21に記載の磁気記録媒体。

23. 前記微結晶析出型軟磁性層の膜厚 $t_1$ と結晶性軟磁性層の膜厚 $t_2$ が $t_1 > t_2$ の関係を満たす請求項22に記載の磁気記録媒体。

24. 前記裏打ち層の膜厚が、前記磁気記録層の膜厚の3倍以上であり且つ5  
00 nm以下である請求項21に記載の磁気記録媒体。

25. 前記結晶性軟磁性層の膜厚が100 nm以下である請求項24に記載の  
磁気記録媒体。

26. 前記微結晶析出型軟磁性層がFe-X-C合金またはFe-X-N合金  
からなり、XがTa, Ti, Zr, Hf, V及びNbからなる群から選ばれた少  
なくとも一種である請求項23に記載の磁気記録媒体。

27. 前記微結晶析出型軟磁性層中に含有されるFe元素が70 at%～85 a  
t%の範囲内にある請求項26に記載の磁気記録媒体。

28. 前記微結晶析出型軟磁性層はFe-X-C合金からなり、Fe-X-C  
中で、Feを主体とした相とX-Cを主体とした相が相分離を起こして析出して  
いる請求項26に記載の磁気記録媒体。

29. Feを主体とした相の結晶粒径分布の平均結晶粒径が7 nm～20 nmの範囲内にある請求項28に記載の磁気記録媒体。

30. X-Cを主体とした相の結晶粒分布の平均結晶粒径が3 nm～7 nmの範囲内にある請求項28に記載の磁気記録媒体。

31. 前記結晶性軟磁性層は、体心立方格子または面心立方格子の結晶構造を有する請求項22に記載の磁気記録媒体。

32. 前記結晶性軟磁性層の結晶面{100}面が基板に対してほぼ平行である請求項22に記載の磁気記録媒体。

33. 更に、前記裏打ち層と磁気記録層との間に非磁性層を備え、非磁性層及び磁気記録層が少なくとも結晶性を有する粒子から構成されており、前記裏打ち層内で磁気記録層に近い側に形成されている層から非磁性層及び磁気記録層がエピタキシャル成長している請求項21に記載の磁気記録媒体。

34. 前記磁気記録層を構成する磁性粒子の磁化容易軸の方向が基板表面に対してほぼ垂直である請求項33に記載の磁気記録媒体。

35. 前記磁気記録層を構成する磁性粒子は、その主成分が、Co及びFeの少なくとも一方の遷移金属元素と、PtまたはPdの貴金属元素とから構成されており、遷移金属元素と貴金属元素の原子比率が

0.45≤(遷移金属元素)/(遷移金属元素+貴金属元素)≤0.55  
の関係を満足する請求項34に記載の磁気記録媒体。

36. 前記磁気記録層を構成する磁性粒子がL<sub>1</sub>型結晶構造または面心立方格子構造を有する請求項35に記載の磁気記録媒体。

37. 前記磁気記録層は、遷移金属元素と貴金属元素からなる合金を主相とし且つ第3元素としてBを含み、Bの添加量が5 at%～20 at%の範囲内にある請求項36に記載の磁気記録媒体。

38. 前記磁気記録層を構成する磁性粒子の内部における遷移金属元素の濃度をC1とし、粒界部における遷移金属元素の濃度をC2とするときにC1>C2の関係を満たし、更に、前記磁性粒子の内部におけるBの濃度をC3とし、粒界部におけるBの濃度をC4とするときにC3<C4の関係を満たす請求項37に記載の磁気記録媒体。

39. 前記磁気記録層が電子サイクロトロン共鳴（E C R）スパッタ法により成膜されている請求項21に記載の磁気記録媒体。

40. 前記非磁性層は、単層または複数の層から構成され、且つ、体心立方格子（b c c）、体心正方格子（b c t）、面心立方格子（f c c）、面心正方格子（f c t）及びNaCl型結晶構造からなる群から選択された一種の結晶構造を有し、且つ、（001）結晶面が基板とほぼ平行である請求項33に記載の磁気記録媒体。

41. b c c結晶構造を有する非磁性層は、Cr、V、Mo、W、Nb、Ta若しくはHfの単体、または、これらの元素からなる群から選択された少なくとも一種に、Cr、V、Mo、W、Nb、Ti、Ta、Ru、Zr及びHfからなる群から選択される少なくとも一種の元素を加えた合金を用いて形成されている請求項40に記載の磁気記録媒体。

42. b c t結晶構造を有する非磁性層は、Ni—Al二元合金、または、Ni—Al二元合金にV、Mo、W、Nb、Ti、Ta、Ru、Zr及びHfの群から選択される少なくとも1種類以上の元素を加えた合金を用いて形成されてい

る請求項 4 0 に記載の磁気記録媒体。

4 3 .    fcc 結晶構造を有する非磁性層は、Pt、Pd、Rh、Au、Cu 若しくはAg の単体、または、これらの元素からなる群から選択された少なくとも 1 種類を主相とする合金を用いて形成されている請求項 4 0 に記載の磁気記録媒体。

4 4 .    NaCl 結晶構造を有する非磁性層は、MgO、LiF 及びNiO の少なくとも 1 種類を含む無機物質を用いて形成されている請求項 4 0 に記載の磁気記録媒体。

4 5 .    前記非磁性層の膜厚を  $t_3$  、前記磁気記録層の膜厚を  $t_4$  としたときに、  
 $2 \text{ nm} \leq t_3 \leq (t_4 / 2)$

の関係を満足する請求項 4 0 に記載の磁気記録媒体。

4 6 .    前記磁気記録層を構成する磁性粒子の平均結晶粒径が 4 nm ~ 10 nm の範囲内にある請求項 2 1 に記載の磁気記録媒体。

4 7 .    前記基板が非晶質成分を含むことを特徴とする請求項 2 1 に記載の磁気記録媒体。

4 8 .    前記磁気記録層は、更にCr を含む請求項 3 7 に記載の磁気記録媒体。

4 9 .    前記磁気記録層は、磁性結晶粒子とそれを取り囲む結晶粒界部とから構成され、前記磁性結晶粒子内における Cr の濃度よりも、前記結晶粒界部における Cr の濃度の方が高い請求項 4 8 に記載の磁気記録媒体。

5 0 .    非晶質成分を含む基板と、B を含む規則合金から構成されている磁気記録層とを備える磁気記録媒体の製造方法であって、

非晶質成分を含む基板を用意し、

前記基板を加熱した後、スパッタリング用ガスをプラズマ化することにより生じた電荷を有する粒子を、Bを含むターゲットに衝突させてターゲット粒子を飛翔させ、該ターゲット粒子を前記基板上に堆積させることにより前記磁気記録層を形成することを含む製造方法。

51. 前記プラズマ化が、電子サイクロトロン共鳴（ＥＣＲ）スパッタ法であることを特徴とする請求項50に記載の製造方法。

52. 前記基板の加熱を400°C～550°Cの範囲内で行なうことを特徴とする請求項50に記載の製造方法。

53. 前記Bを含むターゲットは、規則合金を用いて形成されたターゲットのスパッタ面にBのペレットが貼り付けられて構成されている請求項51に記載の製造方法。

54. 前記Bを含むターゲットは、Bのみから形成されたターゲットと、規則合金を用いて形成されたターゲットとから構成されている請求項51に記載の製造方法。

55. 前記磁気記録層を形成した後、550°C以下の温度で加熱処理することを含む請求項50に記載の製造方法。

56. 請求項1または21に記載の磁気記録媒体と；

情報を記録又は再生するための磁気ヘッドと；

前記磁気記録媒体を前記磁気ヘッドに対して駆動するための駆動装置と；を備える磁気記録装置。

57. 規則合金を含む磁性材料の製造方法であって、規則合金を構成する成

分にBを含有させた後、またはBを含有させながら、気相法、溶融法及び焼結法からなる群から選ばれる方法により規則合金を形成することを含む磁性材料の製造方法

Fig. 1

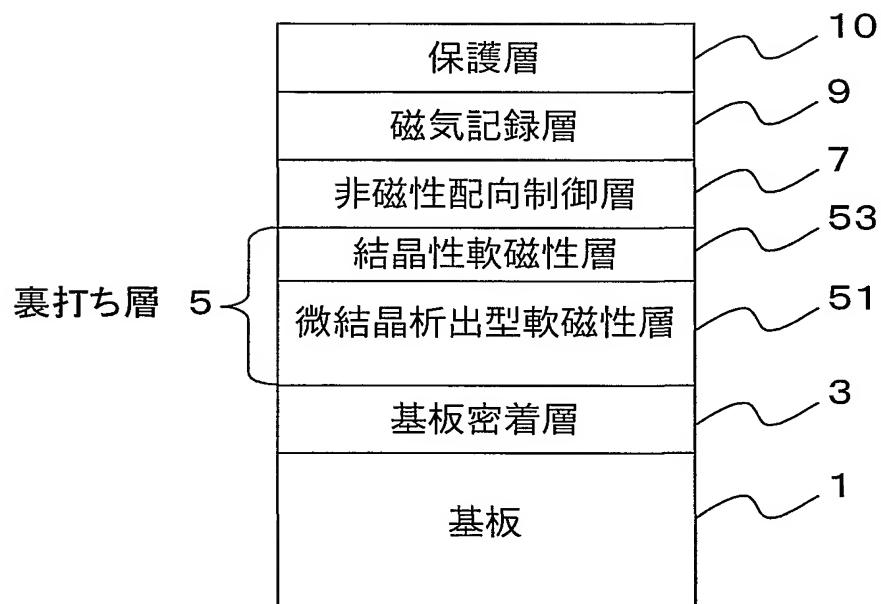


Fig. 2

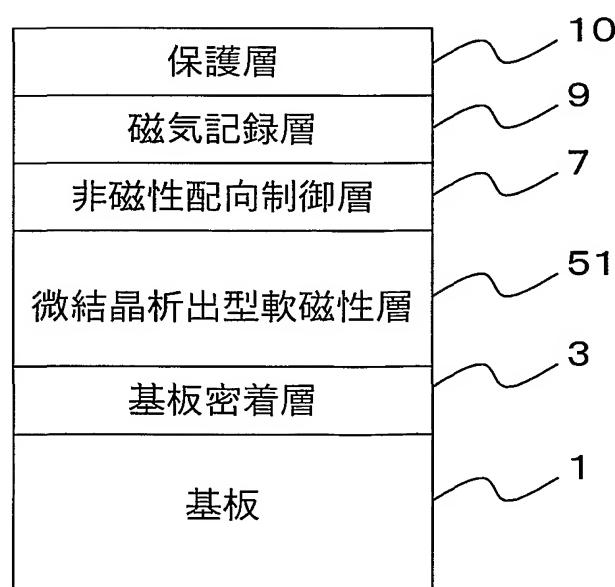
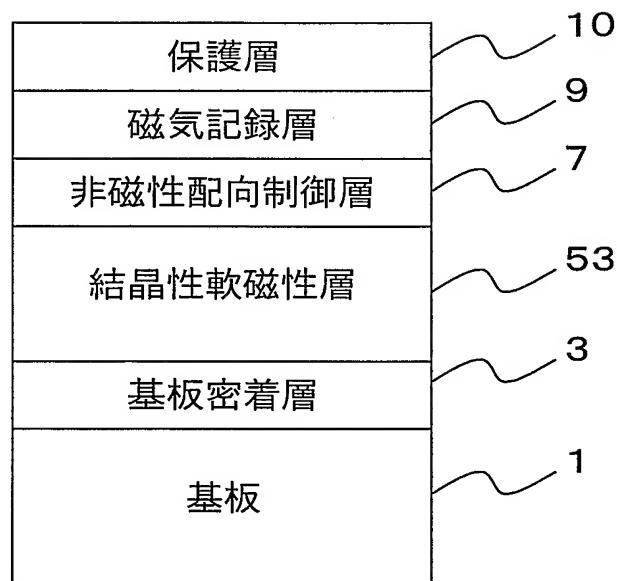
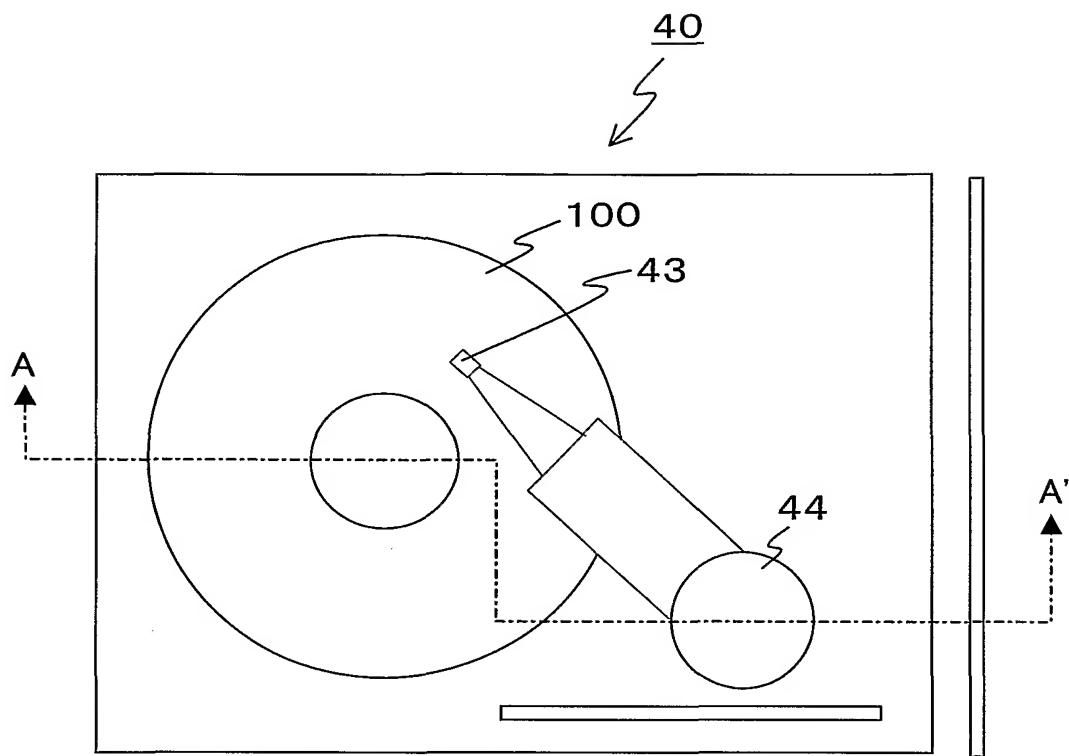
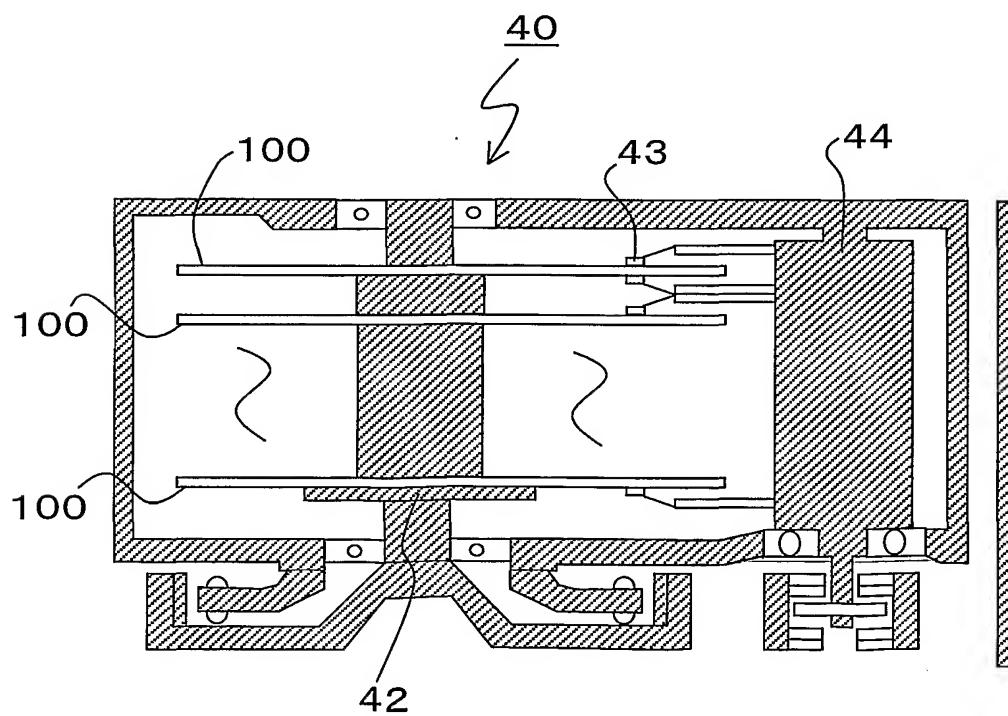


Fig. 3



**Fig. 4****Fig. 5**

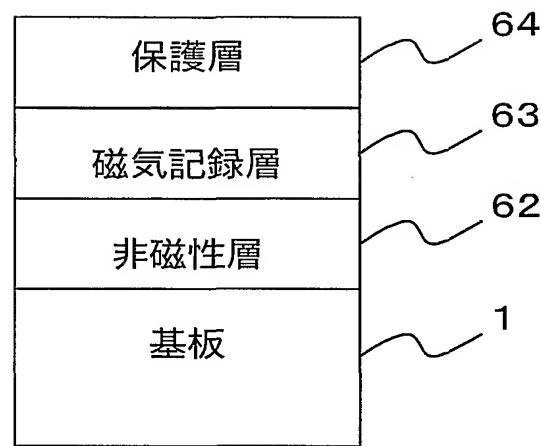
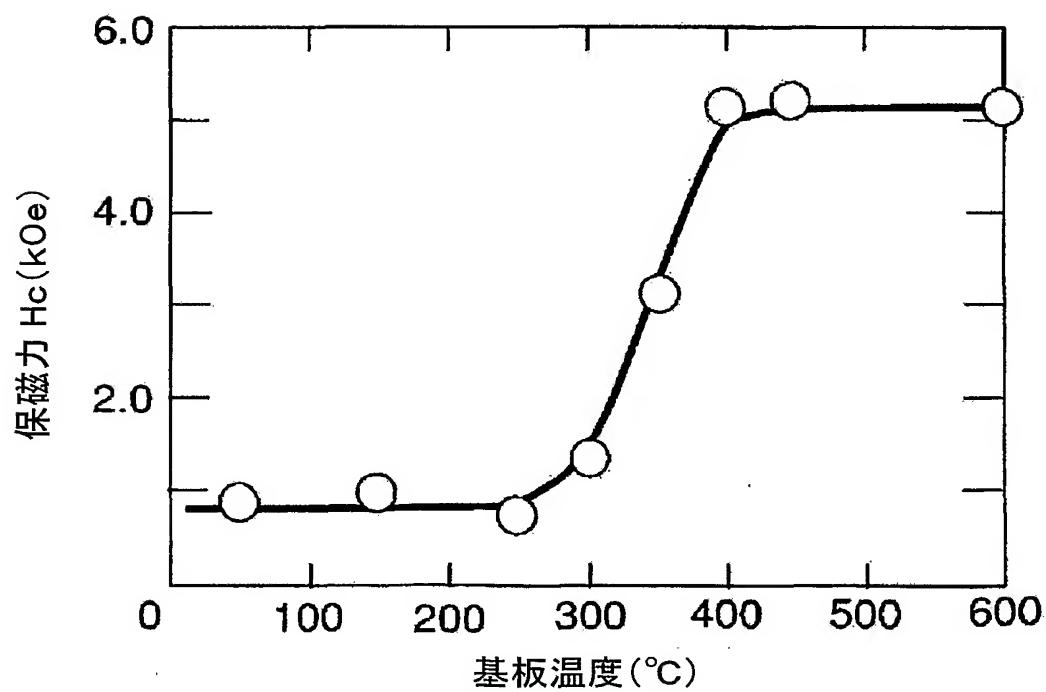
**Fig. 6****Fig. 7**

Fig. 8

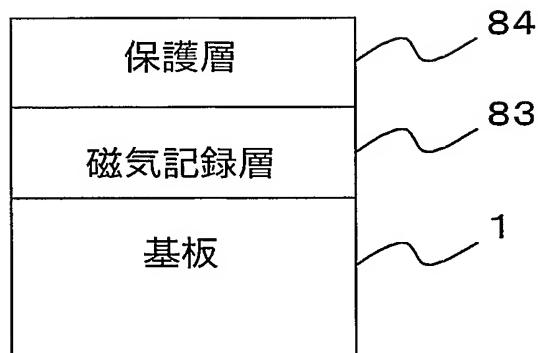
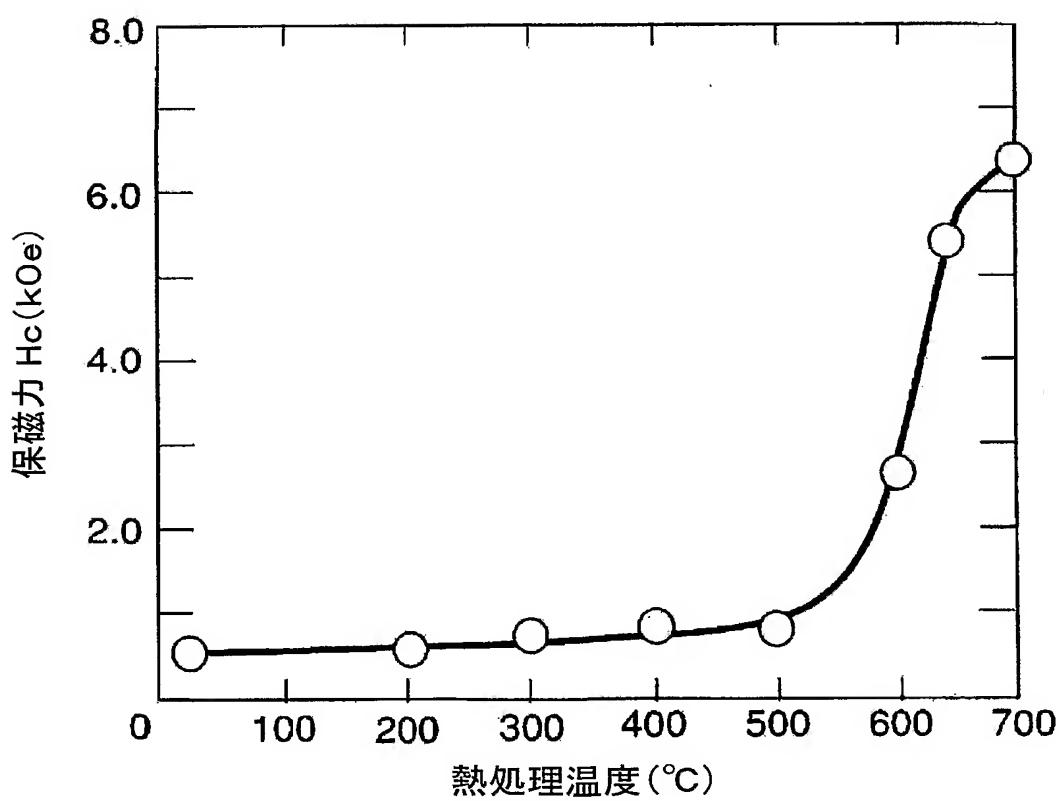
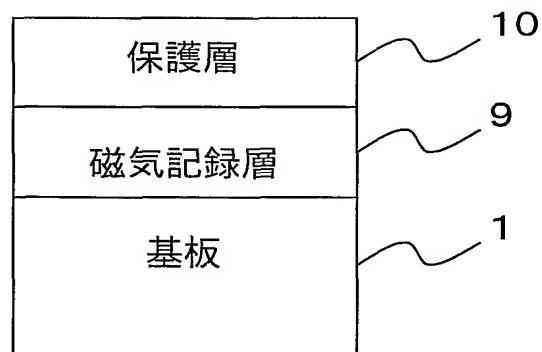


Fig. 9



**Fig. 10**

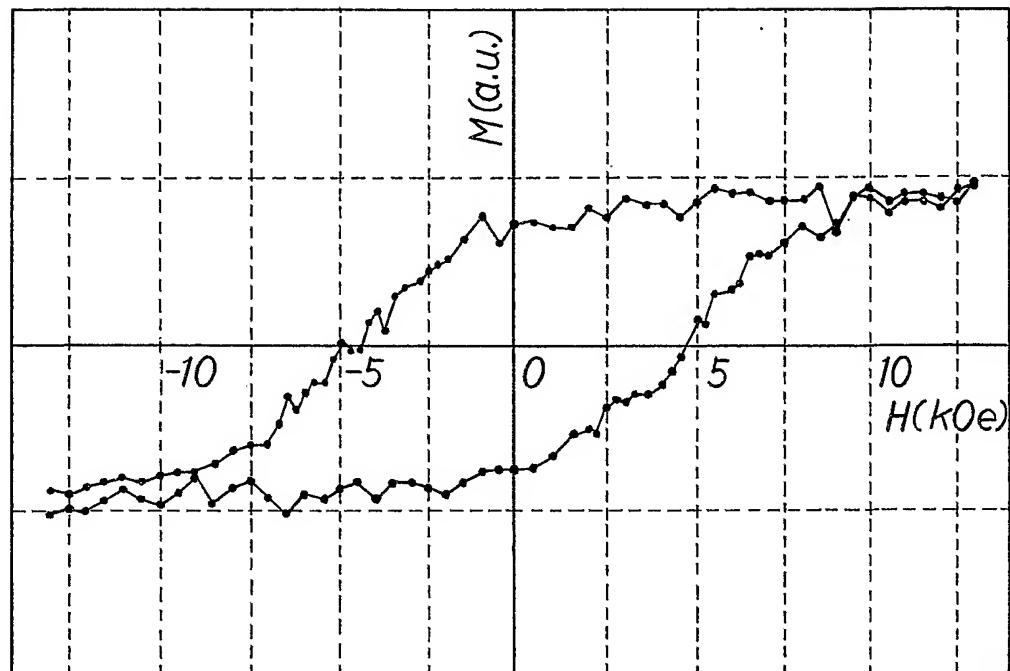
**Fig. 11**

Fig. 12

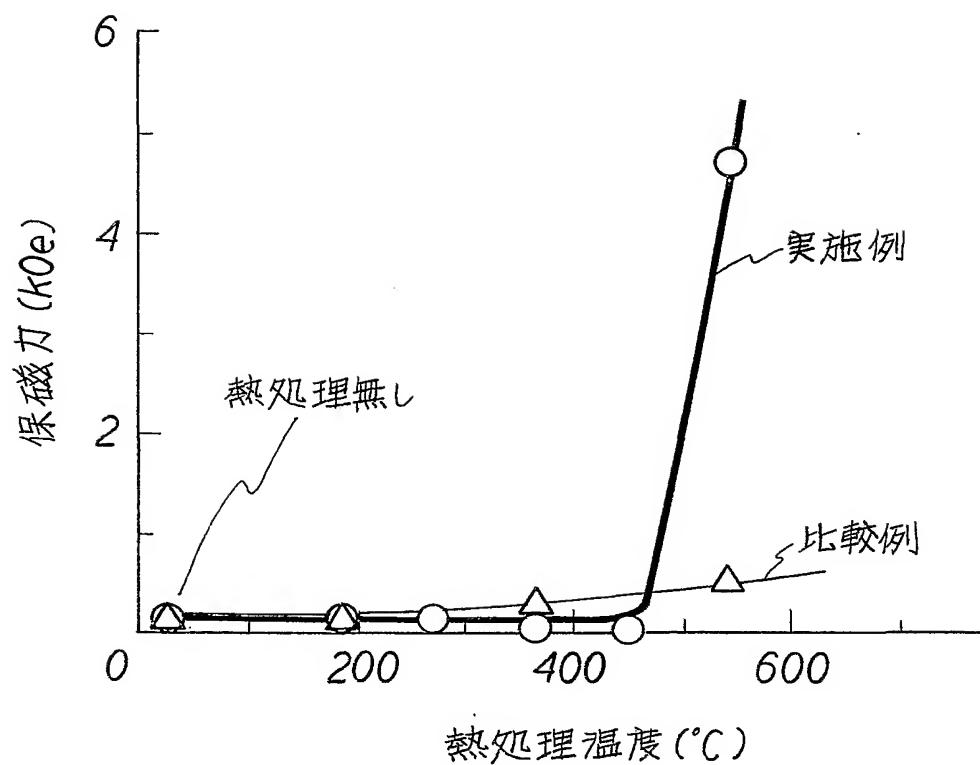
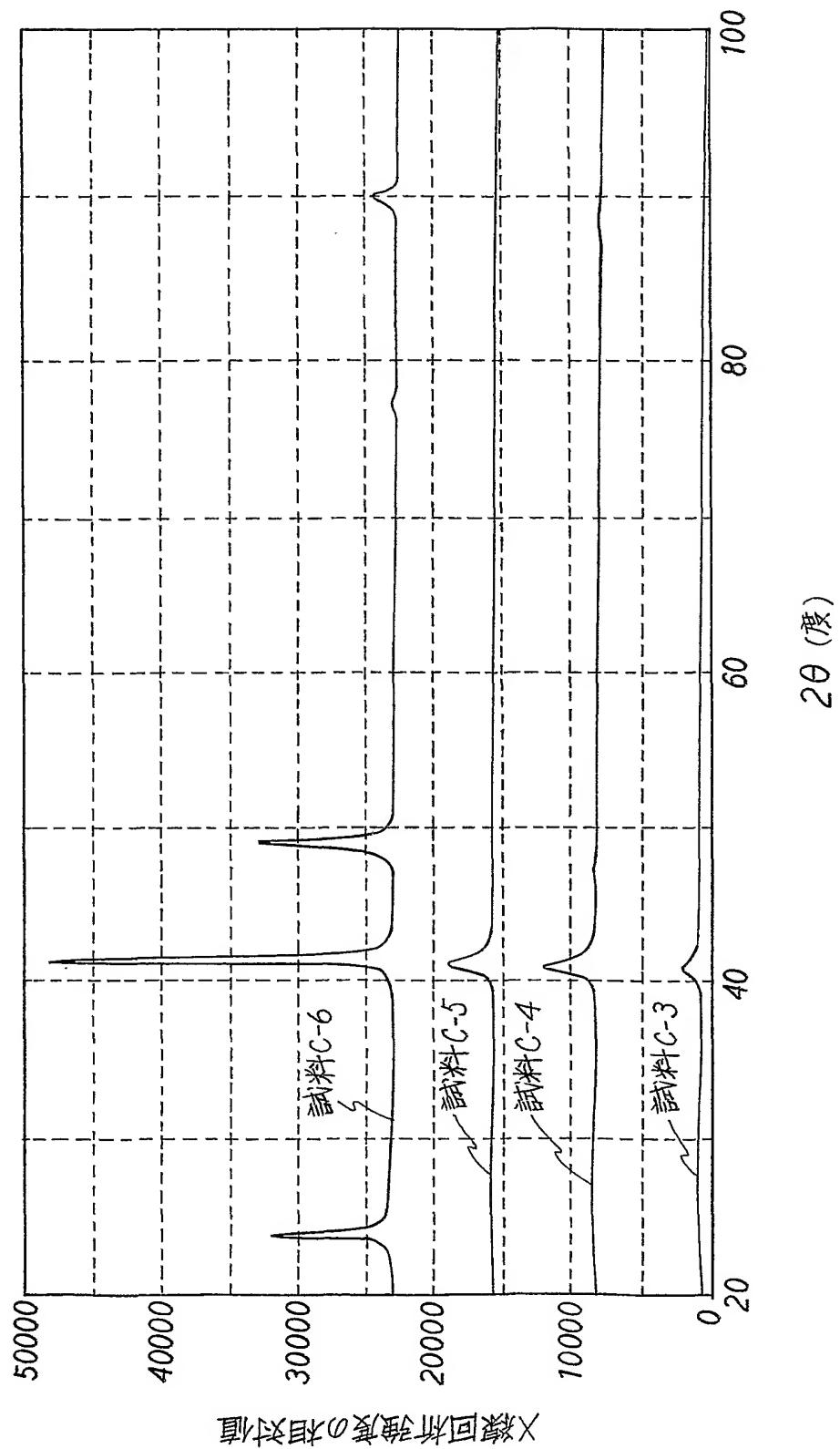


Fig. 13



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP01/09811

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> G11B5/65, 5/738, 5/667, 5/02, 5/851, H01F10/14, 10/16, 10/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G11B5/65, 5/738, 5/667, 5/02, 5/851, H01F10/14, 10/16, 10/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-151174 A (Sony Corporation), 31 May, 1994 (31.05.1994), Claims (Family: none)	1,50
X	JP 7-296357 A (Kobe Steel, Ltd.), 10 November, 1995 (10.11.1995), Claims (Family: none)	1,50
X	JP 7-141641 A (Asahi Komagu K.K.), 02 June, 1995 (02.06.1995), Claims (Family: none)	1,50
X	JP 7-141638 A (Ulvac Japan, Ltd.), 02 June, 1995 (02.06.1995), Claims (Family: none)	1,50
X	JP 2000-311329 A (Tohoku Daigakucho) 07 November, 2000 (07.11.2000), Claims (Family: none)	1,50

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
25 February, 2002 (25.02.02)

Date of mailing of the international search report  
05 March, 2002 (05.03.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09811

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-67401 A (Hitachi, Ltd.), 03 March, 2000 (03.03.2000), Claims & US 6266210 B1	1,50

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP01/09811

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not appear to be novel nor to involve any inventive step.

Claims 2, 4, 17, 56 refer to claim 1. However the subject matter of claim 1 is not a special technical feature, and therefore the inventions of claims 1, 2, 4, 17, 56 do not comply with the requirement of unity of invention.

There is no technical relationship among those inventions of claim 21 and claim 1 involving one or more of the same or corresponding special technical features, and the inventions of claim 1 and 21 do not comply with the requirement of unity of invention. The invention of claim 21 does not appear to be novel since it is disclosed in document JP 61-267927 A and document JP 2-165411 A. Consequently the subject matter of the invention of claim 21 is not considered to be a special technical feature, and therefore the inventions of claims 22, 24, 33, 39, 46, 47 referring to claim 21 do not comply with the requirement of unity of invention.

The invention of claim 50 relates to a manufacturing method of the invention of claim 1, and therefore the two inventions comply with the requirement of unity of invention. However, the inventions of claims 51, 52, 55 referring to claim 50 as well as claim 1 do not comply with the requirement of unity of invention.

The invention of claim 57 relates to a method for manufacturing a magnetic material not for manufacturing a magnetic recording medium of the invention of claim 1, and therefore the two inventions do not comply with the requirement of unity of invention.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:  
Claims 1, 50

**Remark on Protest**     The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
                             No protest accompanied the payment of additional search fees.

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1. 7 G11B 5/65, 5/738, 5/667, 5/02, 5/851  
H01F 10/14, 10/16, 10/26

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1. 7 G11B 5/65, 5/738, 5/667, 5/02, 5/851  
H01F 10/14, 10/16, 10/26

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 6-151174 A (ソニー株式会社) 1994. 05. 31 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 50
X	J P 7-296357 A (株式会社神戸製鋼所) 1995. 11. 10 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 50

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

25. 02. 02

## 国際調査報告の発送日

05.03.02

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

中村 豊

印 5D 3045

電話番号 03-3581-1101 内線 3550

## C(続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 7-141641 A (旭コマグ株式会社) 1995.06.02 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 50
X	J P 7-141638 A (日本真空技術株式会社) 1995.06.02 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 50
X	J P 2000-311329 A (東北大学長) 2000.11.07 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 50
X	J P 2000-67401 A (株式会社日立製作所) 2000.03.03 特許請求の範囲 & U S 6266210 B1	1, 50

**第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）**

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

**第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）**

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1に係る発明には新規性又は進歩性がない。

請求の範囲2, 4, 17, 56はそれぞれ請求の範囲1を引用しているが、その様な請求の範囲1は特別な技術的特徴とは認められず、請求の範囲1, 2, 4, 17, 56には単一性が認められない。

請求の範囲21は、請求の範囲1と同一又は対応する特別な技術的特徴ではなく、請求の範囲1, 21には単一性が認められない。また、請求の範囲21に係る発明は、特開昭61-267927号公報、特開平2-165411号公報に記載されているとおり新規性がなく、当該請求の範囲21は特別な技術的特徴とは認められないので、当該請求の範囲21を引用する、請求の範囲22, 24, 33, 39, 46, 47にも単一性が認められない。

請求の範囲50に係る発明は請求の範囲1に係る発明の製造方法と認められ、請求の範囲1及び50には単一性が認められるが、請求の範囲1と同様に、当該請求の範囲50を引用する請求の範囲51, 52, 55には単一性が認められない。

請求の範囲57に係る発明は磁性材料の製造方法という発明であり、請求の範囲1に係る発明の磁気記録媒体を製造しているものとは認められず、請求の範囲1及び57には単一性が認められない。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1, 50

**追加調査手数料の異議の申立てに関する注意**

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。